

**ÜBER DIE BESTIMMUNG DES  
ELECTROLYTCHARAKTERS, DER  
IONENBEWEGLICHKEITEN UND  
SOLVATATIONSZAHLEN IM SYSTEM  
NaJ/n-BUTANOL DURCH KOMBINIERT  
LEITFÄHIGKEITS- UND  
ÜBERFÜHRUNGSZAHLMESSUNG UNTER  
VERWENDUNG VON RADIOISOTOPEN**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

des

**Fachbereichs Chemie**

**der Freien Universität Berlin**

vorgelegt von

**Werner Riedel**

**aus Brandenburg/Havel**

1971



**ÜBER DIE BESTIMMUNG DES  
ELECTROLYTCHARAKTERS, DER  
IONENBEWEGLICHKEITEN UND  
SOLVATATIONSZAHLEN IM SYSTEM  
NaJ/n-BUTANOL DURCH KOMBINIERT  
LEITFÄHIGKEITS- UND  
ÜBERFÜHRUNGSZAHLMESSUNG UNTER  
VERWENDUNG VON RADIOISOTOPEN**

**Inaugural-Dissertation**

**zur**

**Erlangung der Doktorwürde**

**des**

**Fachbereichs Chemie**

**der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von**

**Werner Riedel**

**aus Brandenburg/Havel**



1. Gutachter: Prof. Dr. G. Marx  
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

*Tag der mündlichen Prüfung*

*30. 11. 1921*

|         |                                                                                                          |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 0       | Verzeichnis der verwendeten Symbole                                                                      | 1  |
| 1       | Einleitung und Problemstellung                                                                           | 6  |
| 2       | Einführung in die theoretischen Grundlagen                                                               | 12 |
| 2.1     | Die elektrolytische Überführung                                                                          |    |
| 2.1.1   | Ionenwanderung im elektrischen Feld                                                                      |    |
| 2.1.2   | Die Hittorfsche Überführungszahl                                                                         | 14 |
| 2.1.3   | Die Komponentenüberführungszahl                                                                          | 15 |
| 2.1.4   | Theorie der Grenzflächenwanderung chemisch<br>verschiedener Elektrolytlösungen im elek-<br>trischen Feld | 19 |
| 2.1.4.1 | Die Bestimmungsgleichung der Komponenten-<br>überführungszahl für den idealen Fall                       |    |
| 2.1.4.2 | Bestimmungsgleichung für den realen Fall                                                                 | 20 |
| 2.1.4.3 | Der Selbststabilisierungseffekt                                                                          | 21 |
| 2.1.5   | Wechselwirkung Solvens-Solvat                                                                            | 23 |
| 2.2     | Die Änderung der Leitfähigkeit und Über-<br>führungszahlen mit der Konzentration                         | 25 |
| 2.2.1   | Zur Klassifikation der Elektrolytlösungen                                                                |    |
| 2.2.2   | Die Konzentrationsabhängigkeit der Leit-<br>fähigkeit                                                    | 26 |
| 2.2.2.1 | Die theoretische Behandlung der nicht asso-<br>ziierten Elektrolyte                                      |    |
| 2.2.2.2 | Die theoretische Behandlung assoziierter<br>oder unvollständig dissoziierter Elektrolyte                 | 30 |
| 2.2.3   | Die Konzentrationsabhängigkeit der Über-<br>führungszahl                                                 | 34 |
| 2.2.3.1 | Die Longworth-Funktion                                                                                   |    |

|                                                                                                | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 2.2.3.2 Die Longsworth-Funktion unter Berücksichtigung der tatsächlichen ionalen Konzentration | 37    |
| 3 Experimentelle Durchführung der Messungen                                                    | 38    |
| 3.1 Das Prinzip des Meßverfahrens                                                              |       |
| 3.2 Auffindung eines geeigneten Indikators                                                     | 40    |
| 3.3 Experimentelle Einzelheiten                                                                | 43    |
| 3.3.1 Die Ausgangssubstanzen und Lösungen                                                      |       |
| 3.3.2 Der Meßplatz zur Überführungsmessung                                                     | 45    |
| 3.3.2.1 Die Elektrolysezelle und die Elektroden                                                | 46    |
| 3.3.2.2 Der Meßstrom                                                                           | 49    |
| 3.3.2.3 Die optische Lokalisierung der Grenzschicht                                            | 51    |
| 3.3.2.4 Die Grenzschichtlokalisierung nach dem Radioisotopenverfahren                          | 52    |
| 3.3.2.5 Der Luftthermostat                                                                     | 54    |
| 3.3.3 Die Volumenkorrektur                                                                     | 55    |
| 3.3.4 Strahlenschutzmaßnahmen                                                                  | 57    |
| 3.3.5 Die Meßapparatur für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeiten                     | 59    |
| 3.3.6 Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen                                                 | 62    |
| 3.3.6.1 Messung der spezifischen Leitfähigkeiten des Lösungsmittels und der Lösungen           |       |
| 3.3.6.2 Bestimmung der Zellkonstanten                                                          | 63    |
| 4 Zusammenstellung der Meßwerte und Diskussion der Ergebnisse                                  | 64    |
| 4.1 Leitfähigkeitsmeßwerte und Ergebnisse                                                      |       |
| 4.2 Meßwerte und Meßergebnisse aus den Überführungsmessungen                                   | 67    |
| 4.3 Berechnung der Solvatationszahlen                                                          | 71    |

|       |                                    |    |
|-------|------------------------------------|----|
| 4.4   | Fehlerbetrachtung                  | 72 |
| 4.4.1 | Fehler der Überführungszahlen      |    |
| 4.4.2 | Fehler der Leitfähigkeitsmessungen | 73 |
| 5     | Zusammenfassung                    | 76 |
| 6     | Tabellen                           | 79 |
| 7     | Abbildungen                        | 86 |
| 8     | Literaturverzeichnis               | 96 |



0 Verzeichnis der verwendeten Symbole

|            |                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------|
| a          | = "mittlerer Ionendurchmesser"                           |
| A          | = Aktivität                                              |
| A          | = Grenzanstieg im DHO-Grenzgesetz                        |
| A'         | = Grenzanstieg im DH-Grenzgesetz                         |
| a          | = Konstante im DHO-Grenzgesetz                           |
| B          | = Built up factor                                        |
| B          | = Anstieg der Shedlovsky-Funktion                        |
| B'         | = Anstieg der Longworth-Funktion                         |
| B''        | = Anstieg der modifizierten Longworth-Funktion           |
| $\beta$    | = Konstante im DHO-Grenzgesetz                           |
| c          | = Äquivalentkonzentration des Elektrolyten               |
| C          | = Zellkonstante                                          |
| $c_i$      | = Äquivalentkonzentration der Teilchensorte i            |
| $c_j$      | = Äquivalentkonzentration der Ionensorte j               |
| $c_R$      | = Äquivalentkonzentration der Ionenkomponente R          |
| d          | = Flächengewicht                                         |
| d'         | = Absorberstärke                                         |
| DL         | = Dosisleistung mit Absorber                             |
| DLo        | = Dosisleistung ohne Absorber                            |
| E          | = Betrag der elektrischen Feldstärke                     |
| $e_o$      | = Elementarladung                                        |
| $\epsilon$ | = Dielektrizitätskonstante                               |
| F          | = Faradaysche Konstante                                  |
| $f_{\pm}$  | = mittlerer Aktivitätskoeffizient                        |
| $f_u$      | = Aktivitätskoeffizient des undissoziierten Elektrolyten |
| F(z)       | = Funktion nach Fuoss und Kraus                          |
| i          | = Teilchensorte                                          |
| i          | = Stromdichte                                            |
| I          | = Stromstärke                                            |

|               |   |                                                                     |
|---------------|---|---------------------------------------------------------------------|
| $I_{lg}$      | = | Gesamtstrom                                                         |
| $I_o$         | = | Vom Lösungsmittel überführter Strom                                 |
| $I_j$         | = | Von der Ionensorte j überführter Strom                              |
| j             | = | Ionensorte (Index)                                                  |
| J             | = | Ionenstärke                                                         |
| k             | = | reziproker Durchmesser der Ionenatmosphäre                          |
| k             | = | Boltzmann-Konstante                                                 |
| $K_A$         | = | Assoziationskonstante                                               |
| $K_D$         | = | thermodynamische Dissoziationskonstante                             |
| $K_\gamma$    | = | Dosisleistungskonstante für $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung  |
| $\kappa$      | = | spezifische Leitfähigkeit                                           |
| $\kappa_o$    | = | spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels                        |
| $\kappa_{lg}$ | = | spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung                    |
| $\kappa_i$    | = | spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten                          |
| L             | = | Leitfähigkeitskorrektur                                             |
| l             | = | Länge eines Leiters                                                 |
| $l_j$         | = | Wanderungsstrecke eines Ions der Sorte j                            |
| $l_R$         | = | Wanderungsstrecke der Komponente R                                  |
| $\Lambda$     | = | Äquivalentleitfähigkeit                                             |
| $\Lambda_o$   | = | Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung                  |
| $\Lambda'_o$  | = | Äquivalentleitfähigkeit nach Shedlovsky                             |
| $\Lambda'$    | = | Äquivalentleitfähigkeit nach Longworth                              |
| $\lambda_j$   | = | Äquivalentleitfähigkeit der Ionensorte j                            |
| $\lambda_o$   | = | Äquivalentleitfähigkeit der Ionensorte j bei unendlicher Verdünnung |
| $\lambda^+$   | = | Kationenäquivalentleitfähigkeit                                     |
| $\lambda_o^+$ | = | Kationenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung          |

|               |   |                                                                |
|---------------|---|----------------------------------------------------------------|
| $\lambda^-$   | = | Anionenäquivalentleitfähigkeit                                 |
| $\lambda_o^-$ | = | Anionenäquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung      |
| $\lambda_R$   | = | Komponentenleitfähigkeit                                       |
| $\lambda_R^o$ | = | Komponentenleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung            |
| $M$           | = | Molgewicht                                                     |
| $m$           | = | molare Konzentration                                           |
| $m_j$         | = | molare Konzentration der Ionensorte j                          |
| $\mu$         | = | Massenschwächungskoeffizient                                   |
| $n$           | = | Anzahl der Druckvorgänge                                       |
| $n_e$         | = | elektrochemische Wertigkeit                                    |
| $n_j$         | = | Solvatationszahl der Ionensorte j                              |
| $n_{R,i}$     | = | Anzahl der Komponenten, die ein Mol der Teilchenart i enthält. |
| $N_l$         | = | Loschmidtsche Zahl                                             |
| $N_j$         | = | Anzahl der Ionen der Sorte j                                   |
| $^1N_j$       | = | Anzahl der Ionen der Sorte j in der Volumeneinheit             |
| $N_i$         | = | Anzahl der Teilchen der Sorte i                                |
| $^1N_i$       | = | Anzahl der Teilchen der Sorte i in der Volumeneinheit          |
| $\nu_A$       | = | Anzahl der Anionen, die ein Elektrolyt bilden kann             |
| $\nu_K$       | = | Anzahl der Kationen, die ein Elektrolyt bilden kann            |
| $q$           | = | Querschnitt                                                    |
| $q$           | = | Konstante in der DHO-Theorie                                   |
| $r$           | = | Abstand einer Strahlungsquelle                                 |
| $r_{krist}$   | = | Ionenradius                                                    |
| $r_j$         | = | Stokes'scher Radius eines wandernden Ions der Sorte j          |

|                     |                                                                                          |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| $r_j^{\text{korr}}$ | = Korrigierter Stokes'scher Radius eines wandernden Ions der Sorte j                     |
| $r_o$               | = Radius eines Lösungsmittelteilchens                                                    |
| $R$                 | = Widerstand                                                                             |
| $R_o$               | = Widerstand des Lösungsmittels                                                          |
| $R_{lg}$            | = Widerstand der Lösung                                                                  |
| $f$                 | = spezifischer Widerstand                                                                |
| $\rho$              | = Dichte (mit Index)                                                                     |
| $s$                 | = Abstand zwischen Wendepunkten der Sprungkurven                                         |
| $t$                 | = Zeit                                                                                   |
| $T$                 | = absolute Temperatur                                                                    |
| $t_j$               | = Hittorfsche Überföhrungszahl der Ionensorte j                                          |
| $t_{\text{ges}}$    | = Gesamtzeit                                                                             |
| $t_s$               | = mittlere Schaltzeit                                                                    |
| $t_z$               | = Zähldauer                                                                              |
| $t_L^+$             | = Überföhrungszahl nach Longworth eines assoziierten Elektrolyten                        |
| $t_L^{*+}$          | = Überföhrungszahl nach der modifizierten Longworth-Funktion für assoziierte Elektrolyte |
| $T_{\text{obs}}$    | = unkorrigierte Komponentenüberföhrungszahl                                              |
| $T_R$               | = Komponentenüberföhrungszahl (korrigiert)                                               |
| $T_R^o$             | = Komponentenüberföhrungszahl bei unendlicher Verdünnung                                 |
| $T_L$               | = Überföhrungszahl nach Longworth für die Komponente                                     |
| $T_s$               | = Überföhrungszahl nach der modifizierten Longworth-Funktion für die Komponente          |
| $\theta$            | = Dissoziationsgrad                                                                      |
| $u_j$               | = Beweglichkeit der Ionensorte j                                                         |
| $u_R$               | = Komponentenbeweglichkeit der Komponente R                                              |
| $V$                 | = Volumen                                                                                |
| $\bar{V}_o$         | = Molvolumen des Lösungsmittels                                                          |

|              |   |                                        |
|--------------|---|----------------------------------------|
| $V_n$        | = | Solvatationsvolumen                    |
| $\Delta V$   | = | Volumenänderung beim Stromfluß i.t     |
| $\Delta V_R$ | = | Volumenänderung beim Stromfluß von 1 F |
| $v_j$        | = | Geschwindigkeit eines Ions der Sorte j |
| $v_R$        | = | Geschwindigkeit der Komponente R       |
| $v_{gr}$     | = | Grenzschichtgeschwindigkeit            |
| $W_j$        | = | Reibungswiderstand                     |
| $z$          | = | Variable nach Fuoss-Kraus              |
| $Z_i$        | = | Ladung eines Teilchens der Sorte i     |
| $z_j$        | = | Ladung der Ionensorte j                |
| $Z_R$        | = | Ladung der Komponente R                |
| $z_+$        | = | Ladung des Kations                     |
| $z_-$        | = | Ladung des Anions                      |
| $\eta$       | = | Viskosität                             |
| $\eta_o$     | = | Viskosität des Lösungsmittels          |

## Einleitung und Problemstellung

Ionenbeweglichkeiten haben für die Lösung theoretischer und praktischer Probleme eine große Bedeutung. Sie stellen sogar eine Schlüsselgröße zur Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen dar. Dies gilt besonders für die Wechselwirkung der Lösungsmittelteilchen mit dem gelösten Elektrolyten, über die speziell in nichtwässrigen Lösungsmitteln bisher wenig bekannt ist und die gerade in jüngster Zeit Gegenstand intensiver Forschungen wurde.

Auskunft über das Ausmaß der Lösungsmittel-Ion-Wechselwirkung können die Solvatationszahlen geben.

Nach Ulich<sup>1)</sup> lassen sich individuelle, primäre Solvatationszahlen, d.h., diejenige Anzahl der Lösungsmittelteilchen, die sich in erster Sphäre um eine bestimmte Ionenart lagern, aus den Solvatationsentropien der Ionen berechnen. Die andere Methode zur Bestimmung individueller Solvatationszahlen setzt die Kenntnis der Einzelionenbeweglichkeiten bzw. Einzelionenleitfähigkeiten voraus. Aus ihnen lassen sich mit Hilfe hydrodynamischer Gesetze Aussagen über die Grösse der wandernden Teilchen und damit über die Solvathüllen machen.

Neben diesen beiden Methoden, die die Abschätzung der Solvatationszahlen *e i n z e l n e r* Ionenarten gestatten, gibt es noch eine Reihe anderer Möglichkeiten, durch Messung makrokosmischer, physikalischer Größen Solvatationszahlen zu bestimmen: u.a. durch Kompressibilitätsmessungen, durch Messung der Diffusionskoeffizienten, der Dielektrizitätskonstanten, der Aktivitätskoeffizienten, der Dialyse, der Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens. Die Schwierigkeit bei allen diesen Methoden liegt darin, die gemessenen Effekte auf die Einzelionen aufzuschlüsseln.

Da die Bestimmung von Entropien in verdünnten Elektrolyt-

lösungen auf erhebliche experimentelle Schwierigkeiten stoßen dürfte, bleibt als einzige brauchbare Methode, um zu individuellen Solvatationszahlen zu gelangen, die Ermittlung mit Hilfe der Beweglichkeiten.

Der einzige Weg, verlässliche Werte der Beweglichkeit zu erhalten, ist die Methode der kombinierten Überföhrungszahl- und Leitfähigkeitsmessungen. Beide Grössen dienen zur Überprüfung der Elektrolyttheorien, die die interionische Wechselwirkung beschreiben. Dabei kommt der Überföhrungszahl besondere Bedeutung zu, da ihre Konzentrationsabhängigkeit Aussagen über den elektrophoretischen Effekt allein gestattet, wohingegen Leitfähigkeiten nur über den gemeinsamen Einfluß von elektrophoretischen und Relaxationseffekt Auskunft geben.

Daher erklärt sich auch der besondere Anstoß, den die Überföhrungsmeßtechnik in den dreißiger Jahren durch die Entwicklung des Grenzflächenverfahrens für wässrige Elektrolytlösungen durch Mac Innes u. Longsworth zur Präzisionsmethode erfuhr.

Neben dieser überwiegend theoretischen Bedeutung ist die Kenntnis der Ionenbeweglichkeit noch von großem praktischen Interesse.

Gerade in neuerer Zeit haben elektrochemische Methoden immer mehr Eingang in die analytische Praxis gefunden. Stellvertretend für diese sollen nur einige genannt werden: die Konduktometrie, die Hochfrequenztitration, die ampereometrische Titration.

Grundlage für die Verwendung dieser Methoden ist aber die Kenntnis der Beweglichkeiten der zu analysierenden Ionen.

Die Voltametrie und die Polarographie berücksichtigen bei ihrer Anwendung als quantitative Analysenmethode den Diffusionsstrom, der durch die Ilkovic-Gleichung beschrieben wird, in die der Diffusionskoeffizient eingeht. Da der Diffusionskoeffizient eine von der Ionenbeweglichkeit abhängige Größe ist, basieren die Voltametrie und Polarographie, als quantitative Analysenmethode, ebenfalls auf der Beweglichkeit.

Die unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ionen gestatten eine Trennung von Ionengemischen<sup>2)</sup> und hochmolekularen, geladenen Teilchen, wie Eiweißstoffen<sup>3)</sup>, mit Hilfe der Ionophorese, Elektrophorese und der Gegenstromelektrolyse bzw. Gegenstromelektrophorese.

Nach der letzteren Methode konnte auch die Trennung von Li-Isotopen durchgeführt werden.<sup>4,5)</sup>

Alle Verfahren haben als gemeinsame Grundlage, daß sie bei ihrer Anwendung die Kenntnis der Beweglichkeiten der zu analysierenden Ionen voraussetzen, wenn man sich nicht allein auf empirische Erkenntnis stützen will.

Während für wässrige Lösungen ein umfangreiches Material an Daten zur Verfügung steht, herrscht auf dem Gebiet der nichtwässrigen Lösungen, besonders im Falle bei Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante, ein ausgesprochener Mangel an Überföhrungszahlen, auf den in der Literatur<sup>6)</sup> immer wieder mit Nachdruck hingewiesen wird. Der Grund dafür ist in erster Linie darin zu suchen, daß die herkömmlichen Bestimmungsverfahren den Anforderungen, die gerade an Messwerte in nichtwässrigen Lösungsmitteln gestellt werden, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit als auch im Hinblick auf den Konzentrationsbereich nicht genügen. Um nämlich den Einfluß der Ionenassoziation ausschließen zu können, sind Überföhrungsmessungen bei Konzentrationen unterhalb  $10^{-3}$  n erforderlich. Die geforderte Genauigkeit von besser als 0,1 %

ist jedoch für Lösungen dieser Konzentration nach den herkömmlichen Methoden nicht zu erreichen.

Überführungszahlmessungen in wässrigen Elektrolytlösungen werden bekanntlich nach drei verschiedenen Methoden durchgeführt, nach dem Hittorf-Verfahren, dem EMK-Verfahren und dem Grenzflächen-Verfahren.

Das Hittorf-Verfahren ist in seiner Genauigkeit beschränkt, die in erster Linie von der Bestimmung der Konzentrationsänderung in den Elektrodenräumen abhängt. Die Fehlergrenze von 1 % wird kaum unterschritten.

Die Messung der EMK von Konzentrationsketten mit und ohne Überführung verlangt reversibel arbeitende Elektroden und ist deshalb ebenfalls nur beschränkt anwendbar. Außerdem liegen die EMK-Werte im Millivoltbereich, so daß sich die Genauigkeitsansprüche von weniger als 0,1 % kaum erfüllen lassen.

Allein mit dem Verfahren der "wandernden Grenzfläche" wurde eine Genauigkeit von weniger als 0,1 % und eine untere Konzentrationsgrenze von  $3 \cdot 10^{-3} n$  erreicht.<sup>7,8)</sup>

Die Methode beruht auf der Messung der Geschwindigkeit einer im elektrischen Feld wandernden Grenzschicht, die zwischen der zu messenden Lösung und der sogenannten Indikatorlösung erzeugt wird. Die Grenzschichtwanderung wird fast ausschließlich mit Hilfe optischer Methoden verfolgt. Auch die unterschiedliche Leitfähigkeit von Leit- und Indikatorlösung wurde zur Grenzschichtlokalisierung herangezogen.<sup>9,10)</sup>

Beide Methoden können jedoch der Forderung nach Präzisionsmessungen in hochverdünnten Lösungen nicht gerecht werden.

Erst das in neuerer Zeit entwickelte Radioisotopenver-

fahren<sup>11)</sup> verspricht, die Wissenslücke auf dem Gebiet der Überführungszahlen in nichtwässrigen Elektrolytlösungen geringer Konzentration zu schließen und die verhältnismäßig große Anzahl der bereits existierenden Leitfähigkeitsmessungen in den genannten Lösungen<sup>12)</sup> der Ermittlung von Ionenleitfähigkeiten bzw. Ionenbeweglichkeiten zugänglich zu machen.

Nach dem Radioisotopenverfahren wurden bisher Überführungszahlen der Na-Komponente in wasserfreien methanolischen NaCl-Lösungen durchgeführt.<sup>13)</sup>

Die bisher schon bekannten Überführungszahlen der Alkaliionenkomponenten in wasserfreiem Methanol und Äthanol sowie in flüssigem  $\text{NH}_3$  wurden nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt.<sup>9,14,15)</sup>

Es lag also nahe, die Anwendbarkeit des Radioisotopenverfahrens auch bei Lösungen mit Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante zu überprüfen.

Deshalb hat die vorliegende Arbeit zum Ziel, die Leitfähigkeiten der Ionenkomponenten des Na und des J in butanolischen NaJ-Lösungen verschiedener Konzentration zu bestimmen. Die Messungen sollen auf möglichst große Verdünnungen ausgedehnt werden. Ferner soll die Gültigkeit der Longworth-Funktion zur Extrapolation auf die entsprechenden Größen bei unendlicher Verdünnung überprüft werden. Aus den Einzelionenleitfähigkeiten der extrapolierten Werte sollen die Solvatationszahlen ermittelt werden.

Wasserfreies Butanol wurde nicht zuletzt deswegen als Lösungsmittel in Fortsetzung der obigen Reihe unter Übergehung des Propanols gewählt, weil es neben seiner niedrigeren Dielektrizitätskonstanten gegenüber letzterem, als vielseitig angewandtes Lösungsmittel für Trennverfahren und für die Chromatographie besondere Bedeutung besitzt.

Anreiz bei der Wahl des Elektrolyten boten neben der relativ guten Löslichkeit des NaJ in wasserfreiem Butanol schon existierende Leitfähigkeitsdaten einiger Autoren.<sup>16-18)</sup>

Leider erwiesen sich die Werte hinsichtlich ihrer Genauigkeit und wegen ihrer teilweisen Widersprüchlichkeit sowie des unzureichenden Konzentrationsbereiches als völlig unbefriedigend.

Deswegen müssen, um zuverlässige Einzelionenleitfähigkeiten zu erhalten, die Leitfähigkeiten des Systems NaJ/Butanol neu gemessen werden.

## Einführung in die theoretischen Grundlagen

In den folgenden Kapiteln sollen die wichtigsten theoretischen Zusammenhänge, die der vorliegenden Arbeit und der Auswertung der Messergebnisse zugrunde liegen, erörtert werden. Dabei kann es sich nur um eine skizzenhafte Aneinanderreihung von Definitionen der Messgrößen sowie um eine kurze Aufzählung ihrer Bestimmungsgleichungen handeln. Auf eingehende theoretische Erörterungen und umfangreiche Ableitungen wird verzichtet.

### 2.1 Die elektrolytische Überführung

#### 2.1.1 Ionenwanderung im elektrischen Feld

Ein in einer Ionenlösung enthaltenes Ion der Sorte  $j$  mit der elektrochemischen Valenz  $z_j$  wandert unter dem Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes der Feldstärke  $E$  mit der Geschwindigkeit  $v_j$ , für die gilt:

$$v_j = \frac{|z_j| \cdot e_0}{W_j} \cdot E. \quad (1)$$

( $e_0$  = die Elementarladung;  $W_j$  = Reibungswiderstand)

Der Proportionalitätsfaktor  $\frac{|z_j| \cdot e_0}{W_j}$  wird als die Beweglichkeit  $u_j$  der Ionensorte  $j$  definiert:

$$u_j = \frac{|z_j| \cdot e_0}{W_j} = \frac{v_j}{E}. \quad (2)$$

Falls die Volumeneinheit  $^1N_j$  Ionen der Sorte  $j$  enthält, so passieren während der Zeit  $t$  bei der Wanderung den Querschnitt  $q$  des vorausgesetzten linearen Leiters  $N_j$  Ionen und transportieren dabei  $N_j \cdot |z_j| \cdot e_0$  Ladungen über die Strecke  $l_j$ .

Da  $v_j = \frac{l_j}{t}$  ist, folgt für  $N_j$  der Ausdruck:

$$N_j = {}^1N_j \cdot q \cdot v_j \cdot t . \quad (3)$$

Der von der Ionensorte  $j$  überführte Strom  $I_j$  ergibt sich zu:

$$I_j = \frac{|z_j| \cdot e_0 \cdot N_j}{t} = e_0 |z_j| \cdot {}^1N_j \cdot v_j \cdot q . \quad (4)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (2) gilt dann für den Gesamtstrom  $I$ :

$$I = E \cdot e_0 \cdot q \cdot \sum_j {}^1N_j \cdot u_j \cdot |z_j| , \quad (5)$$

bzw. für den Widerstand  $R$  des Leiters:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{q} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{q} = \frac{1}{e_0 \cdot \sum_j {}^1N_j |z_j| \cdot u_j} \cdot \frac{l}{q} . \quad (6)$$

Beträgt die molare Konzentration der betrachteten Ionensorte  $m_j$  und berücksichtigt man ferner, daß die Faraday-Konstante  $F = e_0 \cdot N_1$  und  ${}^1N_j = N_1 \cdot m_j$  ist, so erhält man für den spezifischen Widerstand  $\rho$  bzw. für die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  den Ausdruck:

$$\frac{1}{\rho} = \kappa = F \cdot \sum_j |z_j| \cdot m_j \cdot u_j . \quad (7)$$

Gewöhnlich wird für eine Elektrolytlösung die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  verwendet:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} . \quad (8)$$

Da die Ionenleitfähigkeit definiert ist durch:

$$\lambda_j = u_j \cdot F \quad (9)$$

folgt unter Hinzuziehung von Gl.(2)

$$\lambda_j = \frac{|z_j| \cdot e_o^2 \cdot N_1}{W_j} \quad (10)$$

Bei Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes läßt sich der Reibungskoeffizient  $W_j$  durch das Produkt  $6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot r_j$  ersetzen, und man erhält so aus Gl.(10) die Waldensche Regel:<sup>19)</sup>

$$\lambda_j^o \cdot \eta_o = \frac{|z_j| \cdot e_o^2 \cdot N_1}{6 \pi \cdot r_j} = \text{const} \quad (11)$$

Die Waldensche Regel ist nur dann erfüllt, wenn der Radius  $r_j$  der wandernden Ionen in allen Lösungsmitteln gleich groß ist. Das kann aber nur dann der Fall sein, wenn die Ionen nicht solvatisiert sind, oder die Solvathülle in verschiedenen Lösungsmitteln gleich ist.

Da wegen der strukturauflösenden Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel die Viskosität des Lösungsmittels verändert wird, ist die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für viele Ionen nicht gegeben, obwohl sich seine Anwendbarkeit auch auf Teilchen molekularer Größenordnung bewährt hat. Ferner hat das Stokessche Gesetz zur Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge der Teilchen klein gegenüber ihrer Wanderungsstrecke ist, und daß die Teilchen kugelförmige Gestalt annehmen.

## 2.1.2 Die Hittorfsche Überföhrungszahl

Die Hittorfsche Überföhrungszahl  $t_j$  gibt den auf eine Ionenart  $j$  entfallenden Bruchteil  $\frac{I_j}{I}$  am Gesamtstromtransport  $I$  an. Nach Gl.(4) und (5) gilt für die-

sen Anteil:

$$t_j = \frac{I_j}{I} = \frac{N_j \cdot e_0 \cdot |z_j|}{I \cdot t} = \frac{N_j \cdot v_j \cdot |z_j|}{\sum_j N_j \cdot v_j \cdot |z_j|} \quad (12)$$

Durch Verknüpfung der Gl. (12), (4), (5), (6), (7), (2) und (8) sowie unter Berücksichtigung, daß  $c_j = m_j \cdot |z_j|$  ist, folgt:

$$t_j = \frac{m_j \cdot v_j \cdot |z_j|}{\sum_j m_j \cdot v_j \cdot |z_j|} = \frac{c_j \cdot v_j}{\sum_j c_j \cdot v_j} = \frac{c_j \cdot u_j}{\sum_j c_j \cdot u_j} = \frac{c_j \cdot \lambda_j}{\sum_j c_j \cdot \lambda_j} = \frac{c_j \cdot \lambda_j}{c \cdot \Lambda} \quad (13)$$

Im Falle eines vollständig dissoziierten Elektrolyten ist  $c_j = c$ , so daß man erhält:

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\Lambda} \quad (14)$$

Gl. (14) erlaubt die Ermittlung der Einzelionenleitfähigkeit aus kombinierten Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen. Das ist der einzige Weg, um auf direktem Wege die Einzelionenleitfähigkeit bzw. die Beweglichkeit einer Ionensorte zu erhalten.

### 2.1.3 Die Komponentenüberföhrungszahl

Die Hittorfsche Überföhrungszahl und die übrigen elektrischen Grössen des Hittorf-System sind hinsichtlich ihrer Definition anschauliche Grössen. Sie besitzen jedoch den groöen Nachteil, daß sie aus den bei der Messung direkt zugänglichen Meögrössen nur bei vollständiger Dissoziation des Elektrolyten in den betreffenden Lösungsmitteln ermittelt werden können.

Tritt z.B. unvollständige bzw. stufenweise Dissoziation des Elektrolyten, Komplexbildung oder Ionenassoziation auf oder werden undissoziierte Elektrolytmolekel in der Solvathülle transportiert, so ist sie aus den Meßgrößen nicht mehr direkt zugänglich.

Um für alle diese Fälle eine Größe zu definieren, wurde der Begriff der Ionenkomponente<sup>20)</sup> und die damit verknüpften elektrischen Größen wie Komponentenüberföhrungszahl, Komponentenleitfähigkeit u.a., eingeföhrt.

Unter dem Begriff der Ionenkomponente versteht man jeden zur Ionenbildung befähigten Teil eines Elektrolytmoleküls, gleichgültig in welchem Ausmaß, ob überhaupt oder in welcher Form er in der Elektrolytlösung in Ionenform vorliegt. Die einzige Definitionsbedingung der Ionenkomponente besteht darin, daß alle in der Lösung vorliegenden Teilchenarten sich additiv aus den (Ionen)komponenten aufbauen lassen müssen. So enthält z.B. eine wässrige  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung die beiden Kationenkomponenten Na und H sowie die Anionenkomponente  $\text{PO}_4$ , da sich aus diesen alle Teilchenarten zusammensetzen lassen, die in wässriger Lösung vorkommen können. ( $\text{H}^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )

Im Falle vollständiger Dissoziation sind die Komponentenarten eines Elektrolyten gleich den Ionenarten, in die er zerfallen ist. Das Ionensystem ist hier ein Spezialfall des Komponentensystems.

Es sei  $n_{R,i}$  die Anzahl der Äquivalente der Komponente R, die in einem Mol der Teilchenart i enthalten sind und  $Z_R$ , diejenige elektrochemische Valenz, die R besitzen würde, läge sie als Ion vor. Unter Teilchenart i können grundsätzlich sowohl die Ionenarten j als auch undissoziierte Moleküle bzw. Ionenassoziate u verstanden werden. (Allerdings soll hier die Vernachlässigung gemacht werden,

daß die Komponente nur in Ionenform transportiert wird, d.h.,  $N_i = N_j$ .)

Unter diesen Gesichtspunkten läßt sich die Komponentenüberföhrungszahl  $T_R$  wie folgt definieren:

Die Überföhrungszahl  $T_R$  der Ionenkomponente R ist die Zahl der Äquivalente von R, die eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend in Bezug zum gesamten Lösungsmittel gedachte Ebene in Richtung der Kathode oder Anode überqueren, wenn die Elektrizitätsmenge von 1 F fließt.

Mathematisch formuliert ergibt das folgenden Ausdruck:

$$T_R = \left( \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{z_i}{|z_i|} \cdot \frac{N_i}{N_1} n_{R,i} \right) \frac{F}{1 \cdot t} \quad (15)$$

Unter Voraussetzung, daß  $i = j$  ist und unter Berücksichtigung der Gl. (3), (5), (7) und (9) erhält man an Stelle von Gl. (15)

$$\begin{aligned} T_R &= \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} \cdot 1 \cdot N_j \cdot v_j \cdot \frac{n_{R,j}}{N_1}}{\sum_j c_j \cdot v_j} = \\ &= \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{z_j}{|z_j|} \cdot \frac{1}{|z_j|} \cdot c_j \cdot n_{R,j} \cdot v_j}{\sum_j c_j \cdot v_j} = \\ &= \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_j \frac{c_j}{z_j} \cdot n_{R,j} \cdot u_j}{\sum_j c_j \cdot u_j} = \end{aligned}$$

$$= \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_j c_j \cdot \lambda_j \cdot \frac{n_{R,j}}{z_j}}{\Lambda \cdot c} \quad (16)$$

Aus Gl. (16) und (13) gewinnt man unter der Voraussetzung, daß  $n_{R,u} = 0$ , also  $i = j$ , die Verknüpfungsgleichung der Hittorfschen mit der Komponentenüberföhrungszahl:

$$T_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_j t_j \cdot \frac{n_{R,j}}{z_j} \quad (17)$$

Aus Gl. (17) ist ersichtlich, daß im Falle vollständiger Dissoziation die Komponentenüberföhrungszahl gleich der Hittorfschen Überföhrungszahl ist,

$$T_R = t_j ,$$

weil dann ja auch definitionsgemäß Komponente und Ion identisch sind.

Weiterhin ist aus Gl. (17) zu entnehmen, daß  $T_R$  im Gegensatz zu  $t_j$  sowohl positiv als auch negativ sein kann. So wandert die Kationenkomponente Ag im Falle des  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  Komplexes zur Anode.

Ebenso wie für die Hittorfsche Überföhrungszahl gilt auch für die Komponentenüberföhrungszahl:<sup>8)</sup>

$$\sum T_R = 1 \quad (18)$$

Analog der Ionenleitfähigkeit  $\lambda_j$  läßt sich die Komponentenleitfähigkeit  $\lambda_R$  aus den gemessenen Grössen der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  und der Komponentenüberföhrungszahl  $T_R$  gewinnen.<sup>21)</sup>

$$\lambda_R = T_R \cdot \Lambda \quad (19)$$

2.1.4 Theorie der Grenzflächenwanderung chemisch verschiedener Elektrolyttlösungen im elektrischen Feld.

2.1.4.1 Die Bestimmungsgleichung der Komponentenüberführungszahl für den idealen Fall.

Eine Grenzschicht, gebildet aus zwei binären Elektrolyttlösungen, die die Kationenkomponenten  $K_1$  und  $K_2$  sowie eine gemeinsame Anionkomponente enthalten, wandert unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes in einem zylindrischen Rohr vom Querschnitt  $q$ . Bei Kenntnis der Wanderungsstrecke  $l_R$  der Komponente  $K_1$  und der Wanderungszeit  $t$  läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht  $v_{gr}$  und damit diejenige der Komponente  $K_1$  bestimmen:<sup>21)</sup>

$$v_{gr} = v_R = \frac{l_R}{t} = u_R \cdot E \quad (20)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (6) und (8) gelangt man zu:

$$u_R = \frac{l_R \cdot q \cdot \lambda}{t \cdot I} = \frac{l_R \cdot q \cdot \Lambda \cdot c}{I \cdot t} \quad (21)$$

Da aber  $l_R \cdot q$  das von der Komponente  $K_1$  verlassene und von der Indikator Komponente  $K_2$  eingenommene Meßstreckenvolumen  $V$  ist, geht Gl. (21) nach Umformung über in:

$$\frac{u_R \cdot F}{\Lambda} = \frac{\lambda_R}{\Lambda} = \frac{V \cdot F \cdot c}{I \cdot t} = T_R \quad (22)$$

Dieser Ausdruck stellt unter Berücksichtigung, daß die Äquivalentkonzentration  $c_R$  gleich der analytischen des Elektrolyten ist ( $c_R = c$ ), die Bestimmungsgleichung für den idealen Fall dar, bei dem keine Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels und keine durch Elektrodenprozesse bedingten Volumenänderungen auftreten.

## 2.1.4.2 Bestimmungsgleichung für den realen Fall.

Der oben vorausgesetzte ideale Fall tritt aber praktisch nie ein. Der Messung direkt zugänglich ist jeweils nur der Gesamtstrom  $I_{lg}$ , der sich zusammensetzt aus dem vom Elektrolyten selbst übertragenen Anteil und dem vom Lösungsmittel transportierten Strom  $I_o$ . Ferner bewirken die in geschlossenen Elektrodenräumen stattfindenden Elektrodenprozesse die Volumenänderung  $\Delta V$ . Da als Bezugssystem bei der Grenzschichtwanderung jedoch das gesamte als ruhend angenommene Lösungsmittel dient, ist diese Volumenänderung ebenfalls in Rechnung zu setzen. Folglich muß an Stelle von Gl. (22) angesetzt werden:

$$T_R = \frac{(V + \Delta V) F \cdot c}{(I_{lg} - I_o) \cdot t} = \frac{c \cdot V \cdot F (1 + \frac{\Delta V}{V})}{I_{lg} \cdot t (1 - \frac{I_o}{I_{lg}})} = \quad (23)$$

$$= \frac{(T_R)_{obs}}{(1 - \frac{\kappa_o}{\kappa_{lg}})} + \frac{(T_R)_{obs}}{(1 - \frac{\kappa_o}{\kappa_{lg}})} \cdot \frac{\Delta V}{V},$$

wobei  $\kappa_o$  die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels und  $\kappa_{lg}$  die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ist.

$$((T_R)_{obs} = \frac{c \cdot V \cdot F}{I_{lg} \cdot t})$$

Der erste Term in Gl. (23) enthält die sogenannte Leitfähigkeits- oder Lösungsmittelkorrektur und der zweite Term daneben die Volumenkorrektur, die man aus Gl. (23) erhält, wenn  $\Delta V_R$  die Volumenänderung beim Fluß von 1 F und  $\Delta V$  diejenige beim Fluß vom I . t: ist <sup>22)</sup>

$$c \cdot \Delta V_R = \frac{T_R \cdot \Delta V}{V (1 + \frac{\Delta V}{V})} = \frac{(T_R)_{obs}}{(1 - \frac{I_o}{I_{lg}})} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (24)$$

Durch Verknüpfung von Gl. (23) und (24) erhält man dann die Bestimmungsgleichung der Komponentenüberführungszahl für den realen Fall:

$$T_R = (T_R)_{\text{korr}} = \frac{(T_R)_{\text{obs}}}{\left(1 - \frac{\kappa_0}{\kappa_{lg}}\right)} + c \cdot \Delta v_R \quad (25)$$

Wie aus Gl. (25) ersichtlich ist, macht sich die Leitfähigkeitskorrektur bei geringen Konzentrationen und die Volumenkorrektur bei hohen Konzentrationen bemerkbar.

#### 2.1.4.3 Der Selbststabilisierungseffekt

Voraussetzung, um Überführungszahlbestimmungen an Hand der in den vorangegangenen Kapiteln aufgestellten Gleichungen mittels der Methode der wandernden Grenzschrift durchführen zu können, ist die Stabilität der Grenzschrift während der Wanderung, da nur dann die Wanderungsgeschwindigkeit konstant ist und Gl. (22) bzw. (23) gilt.

Eine zeitlich stabile Grenzschrift kann bei Anliegen eines elektrischen Feldes nur dann aufrecht erhalten werden, wenn an der Grenzschrift die Geschwindigkeit  $v_{K_2}$  der Indikator Komponente  $K_2$  derjenigen  $v_{K_1}$  der zu messenden Komponente  $K_1$  gleicht:

$$v_{K_1} = v_{K_2} \quad (26)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (22) folgt aus Gl. (26) die Kohlrausch-Bedingung:<sup>7)</sup>

$$\frac{T_{K_1}}{T_{K_2}} = \frac{c_{K_1}}{c_{K_2}} \quad (27)$$

An der Grenzschicht müssen sich die Konzentrationen der Leit- und der Indikatorkomponente verhalten wie ihre Überföhrungszahlen, um eine stabile Grenzschicht aufrecht zu erhalten, jedoch unter der Voraussetzung, daß die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels gegenüber der Gesamtleitfähigkeit klein ist.

Als weitere hinreichende Bedingung zur Aufrechterhaltung einer stabilen Grenzschicht wird noch verlangt, daß die Beweglichkeit der Indikatorkomponente kleiner als diejenige der vorauswandernden Komponente ist:

$$u_{K_2} < u_{K_1} \quad (28)$$

Daraus folgt, daß  $\kappa_{K_2A} < \kappa_{K_1A}$  und  $E_{K_2A} > E_{K_1A}$  sein muß.

Mechanische Erschütterungen oder die Kräfte der Diffusion und Konvektion können eine Grenzschicht zerstören. Diesen grenzschichtzerstörenden Kräften wirkt der Selbststabilisierungs- oder Restoringeffekt entgegen. Seine Wirkungsweise läßt sich wie folgt skizzieren:

Ein Teilchen  $R_{K_1}$  soll durch äußere Einflüsse in die Indikatorlösung gelangt sein. Infolge der dort herrschenden höheren Feldstärke  $E_{K_2A}$  wird es schneller wandern und die Grenzschicht wieder einholen.

Umgekehrt wird ein in die Leitlösung gelangtes Teilchen  $R_{K_2}$  dort wegen der geringeren Feldstärke  $E_{K_1A}$  langsamer wandern als im Bereich der Indikatorlösung und seinerseits von der Grenzschicht wieder eingeholt.

Dieser Selbststabilisierungseffekt ist umso stärker, je größer das Verhältnis  $u_{K_1}/u_{K_2}$  ist.

Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß zur Wahrung der Grenzschnittstabilität auch das Dichte-verhältnis von Meß- und Indikatorlösung mit der Bewegungs-richtung der Grenzschnitt korrespondiert.

Daher wird das "steigende Verfahren", bei dem die Indikatorlösung dichter ist, von der "fallenden Methode" unterschieden, bei der die Leitlösung spezifisch schwerer ist.

Bei derartigen Verhältnissen kann der Dichteunterschied noch stabilisierend auf die Grenzschnitt wirken.

#### 2.1.5 Wechselwirkung Solvens-Solvat

Neben der Wechselwirkung der Ionen untereinander zeigen Elektrolytlösungen noch die weniger erfaßte Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den Ionen. Diese hat im wesentlichen zwei Ursachen: erstens, die elektrostatische Ion-Lösungsmitteldipol-Wechselwirkung und zweitens, die auflösende Wirkung des Ionenfeldes auf die Struktur des Lösungsmittels.

Auskunft über den Umfang dieser Wechselwirkung gibt die Solvatationszahl  $n_j$ , die die Anzahl der das Ion in erster Sphäre umgebenden Lösungsmittelteilchen darstellt. Sie läßt sich aus dem hydrodynamischen Radius  $r_j$  des solvatisierten Ions ermitteln. Diesen Radius kann man aber aus der Einzelionenleitfähigkeit nach Gl. (11) berechnen:

$$r_j = \frac{|z_j| \cdot e_0 \cdot F}{6\pi \cdot \eta_0 \cdot \lambda_j} \quad . \quad (11a)$$

Gl. (11a) setzt jedoch die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes voraus, eine Voraussetzung, die jedoch nicht immer erfüllt ist, wie die folgenden Betrachtungen zeigen sollen.

Mittels Gl. (11a) erhält man Radien, die mit steigender Temperatur zunehmen, während das Umgekehrte erwartet werden müßte. Außerdem ergeben sich für eine Reihe großer, anorganischer Ionen ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  u.a.), in wässriger Lösung Radien, die beträchtlich kleiner sind, als die Radien der nackten, nicht solvatisierten Ionen,<sup>23)</sup> was natürlich physikalisch sinnlos ist. Diese Tatsachen deuten darauf hin, daß das Stokessche Gesetz nicht gilt.

Robinson und Stokes<sup>6)</sup> führten deshalb für die Radien der solvatisierten Ionen in wässriger Lösung einen Korrekturfaktor ein. Hierzu berechneten die Autoren den tatsächlichen Radius  $r_j^{\text{korr}}$  von tetraalkylierten Ammoniumionen aus den bekannten Bindungsabständen und den van der Waalsschen Radien der Alkylgruppen. Das Verhältnis  $r_j^{\text{korr}}/r_j$  gegen  $r_j$  aufgetragen, ergibt eine Kurve, die bei einem Radius von ca. 5 Å gegen 1 geht.

Überträgt man diese Korrektur, die für alle  $r_j > 2$  Å anwendbar ist, was nur bedingt möglich ist, auch auf andere Lösungsmittel, so lassen sich auch die Radien der oben genannten solvatisierten Ionen berechnen.

Den Radius der Lösungsmittelteilchen  $r_o$  erhält man näherungsweise (angenommene Kugelsymmetrie der Lösungsmittelteilchen) aus dem Molvolumen  $\bar{V}_o$ :

$$r_o = \sqrt[3]{\frac{3 \bar{V}_o}{4 \cdot N_1 \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 M}{4 \rho_o \cdot N_1 \cdot \pi}} \quad (29)$$

Das Volumen der Solvathülle  $V_n$  ergibt sich dann zu:

$$V_n = \frac{4\pi}{3} (r_j^3 - r_{\text{krist}}^3) \quad (30)$$

Bei anorganischen Ionen ist der Radius des nicht solvatisierten Zentralions aus den Gitterabständen der Kristalle erhältlich.

Durch Vergleich der beiden Volumina lassen sich unter Vernachlässigung der Elektrostriktion der Lösungsmittelmoleküle abschätzungsweise die Solvatationszahl  $n_j$  des Ions  $j$  wie folgt angeben:<sup>24)</sup>

$$n_j = \frac{V_n}{V_o} \quad (31)$$

Wie aus den in diesem Kapitel erörterten Zusammenhängen verständlich wird, kann es sich bei diesem Verfahren wirklich nur um eine sehr grobe Abschätzung eines statistischen Mittelwertes handeln.

## 2.2. Die Änderung der Leitfähigkeit und Überführungszahlen mit der Konzentration.

### 2.2.1 Zur Klassifikation der Elektrolytlösungen

Je nach Lösungsmittel und Elektrolyt ist in der Lösung mit verschiedenen Teilchen zu rechnen. Es können solvatisierte oder unsolvatisierte Ionen, elektrostatisch assoziierte Gruppen von Ionen, Ionenkomplexe und sogar kovalent gebundene Moleküle auftreten.

Elektrolyte, die in Lösung n u r in Form von solvatisierten oder nicht solvatisierten Ionen vorkommen, also nicht als kovalent gebundene Teilchen oder als zeitlich beständige Assoziate von e i n z e l n e n

Ionen entgegengesetzter Ladung auftreten, bezeichnet man als nicht assoziiert oder vollständig dissoziiert. Hierzu gehören die echten sowie zahlreiche potentielle Elektrolyte in wässriger Lösung oder in einigen Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante (Dk).

Die zweite Klasse, die "assozierten" Elektrolyte, umfaßt jene potentiellen Elektrolyte, deren Lösungen neben Ionen auch kovalent gebundene undissoziierte Moleküle enthalten.

Ferner gehören dazu auch die assoziierten Elektrolyte im engeren Sinne, bei denen die Ionenpaarbildung und gegebenenfalls auch höhere Assoziate Ergebnis elektrostatischer Anziehung e i n i g e r entgegengesetzt geladener solvatisierter Teilchen ist, wie z.B. bei den echten Elektrolyten in Lösungsmitteln niedriger Dk.

Hinsichtlich der theoretischen Behandlung ihrer Lösungen hat sich diese Einteilung der Elektrolyte als praktisch erwiesen.

## 2.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

### 2.2.2.1 Die theoretische Behandlung der nicht assoziierten Elektrolyte.

Die nicht assoziierten Elektrolyte erfüllen das von Debye und Hückel abgeleitete Grenzgesetz,<sup>25)</sup> das die Berechnung thermodynamischer Zustandsgrößen, wie den mittleren Aktivitätskoeffizienten, gestattet:

$$\log f_{\pm} = -A' |z_{+} \cdot z_{-}| \cdot \sqrt{J} \quad (32)$$

$$A' = \sqrt{\frac{2\pi \cdot N_1}{1000}} \cdot \frac{e_o^3}{2,303k} \cdot \frac{1}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} = \frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \quad (32a)$$

Darin ist die Ionenstärke J definiert als:

$$J = \frac{1}{2} \sum_j m_j \cdot z_j^2 \quad (33)$$

A' ist eine von der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des Lösungsmittels und der absoluten Temperatur T abhängige Konstante.

Die Theorie von Debye und Hückel geht von der Annahme einer Ionenatmosphäre aus, mit der sich ein Ion umgibt. Der Durchmesser  $\frac{1}{k}$  dieser Ionenatmosphäre ist um so größer, die elektrostatische Wechselwirkung um so schwächer, je verdünnter die Elektrolytlösung ist.

Onsager<sup>26)</sup> erweiterte die Theorie von Debye und Hückel auch auf irreversible Vorgänge, wie z.B. die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld, in dem er den elektrophetischen und den Relaxationseffekt in der Rechnung berücksichtigte. Er fand als Abhängigkeit der Ionenäquivalentleitfähigkeit von der Ionenstärke J das Quadratwurzelgesetz:

$$\lambda_j = \lambda_j^o - \left[ \frac{e_o^3 \sqrt{8\pi \cdot N_1}}{3 \sqrt{10^3} (\epsilon k T)^{3/2}} \frac{|z_+ \cdot z_-| q \lambda_j^o}{(1 + \sqrt{q})} + \frac{e_o^2 F |z_j| \sqrt{\frac{8\pi N_1}{10^3 \epsilon k T}}}{6\pi\eta} \right] \sqrt{J} \quad (34)$$

$$\text{mit } q = \frac{|z_+| \cdot |z_-|}{|z_+| + |z_-|} \cdot \frac{\lambda_+^o + \lambda_-^o}{|z_+| \lambda_+^o + |z_-| \lambda_-^o}$$

und daraus folgend für die Äquivalentleitfähigkeit:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[ \frac{e_0^3 \sqrt{8\pi N_1} |z_+ \cdot z_-| q \cdot \Lambda_0}{3 \sqrt{10^3} (\epsilon kT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{e_0^2 F (|z_+| + |z_-|) \sqrt{\frac{8\pi N_1}{10^3 \epsilon kT}}}{6\pi\eta} \right] \sqrt{J} \quad (35)$$

Im Falle von 1 - 1 Elektrolyten kann man die stoffspezifischen Konstanten zusammenfassen zu:

$$\alpha = \frac{e_0^3 \sqrt{8\pi N_1} |z_+ \cdot z_-| q}{3 \sqrt{10^3} (\epsilon kT)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \quad \text{und} \quad (36)$$

$$2\beta = \frac{e_0^2 F (|z_+| + |z_-|)}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{8\pi N_1}{10^3 \epsilon kT}} \quad (37)$$

so lassen sich die Gl. (34) und (35) vereinfachen zu:

$$\lambda_j = \lambda_j^0 - (\alpha \lambda_j^0 + \beta) \sqrt{J} \quad \text{und} \quad (38)$$

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{J} \quad (39)$$

Das Onsagersche Grenzgesetz ist von 1 - 1 Elektrolyten in wässriger Lösung und in nichtwässrigen Lösungsmitteln hoher Dk in einem Konzentrationsbereich:

$3 \cdot 10^{-5} \text{ val.l}^{-1} < c < 10^{-3} \text{ val.l}^{-1}$  bestens bestätigt worden. In Lösungsmitteln niedriger Dk<sup>12)</sup> ( $\epsilon < 50$ ) ergeben sich jedoch Abweichungen von der Grenzgeraden im

Sinne zu großer Neigungen, was auf Ionenassoziation zurückzuführen ist. Eine Extrapolation auf  $\Lambda_0$  bei unendlicher Verdünnung ( $c = 0$ ) ist nicht möglich, weil man die Messungen bei noch grösseren Verdünnungen durchführen müßte, was angesichts der üblichen Meßgenauigkeit von besser als 0,1 % auf kaum zu überwindende experimentelle Schwierigkeiten stoßen würde.

Die Konzentrationsgrenze für 1 - 1 Elektrolyte, oberhalb derer keine Gültigkeit des Grenzgesetzes mehr innerhalb der Meßgenauigkeit zu erwarten ist, läßt sich abschätzen zu:<sup>27)</sup>

$$c_{\max.} = \frac{0,03 \cdot \Lambda_0}{A} \quad \text{mit} \quad (40)$$

$$A = (\alpha \Lambda_0 + 2 \beta) \cdot$$

Im Falle des vorliegenden Systems wäre das ein Konzentrationsbereich von unter ca.  $4 \cdot 10^{-5} \text{ val.l}^{-1}$ .

In neuerer Zeit sind von einigen Autoren<sup>28-33)</sup> Erweiterungen des Grenzgesetzes von Debye-Hückel-Onsager vorgeschlagen worden, um Meßwerte bei höheren Konzentrationen erfüllen zu können, von denen diejenige von Fuoss u. Onsager die umfassendste ist, die jedoch Meßwerte höchster Präzision voraussetzt.<sup>34)</sup>

In dem Grenzgesetz von Robinson und Stokes<sup>31)</sup> erscheint der Quotient  $(1 + \kappa_a)$  im Quadratwurzelterm von Gl. (39), die damit übergeht in:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{\alpha \Lambda_0 + 2 \beta}{1 + \kappa_a} \cdot \sqrt{J} \quad (41)$$

Der Parameter  $a$  ist der sogenannte "mittlere Ionen-  
durchmesser". Der Radius der Ionenatmosphäre wird  
bestimmt durch:

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e_0^2 N_1}{1000 \epsilon kT} \cdot J \quad (42)$$

falls die Äquivalentkonzentration in  $\text{val.ml}^{-1}$  ge-  
wählt wird.

Zu Zwecken der Extrapolation auf  $\Lambda_0$  wurde von Shedlovsky<sup>35)</sup>  
eine empirische Funktion vorgeschlagen, die man aus dem  
Grenzgesetz Gl.(39) ableitet, in dem man sie nach  $\Lambda_0$  auf-  
löst.

Shedlovsky fand jedoch, daß für wässrige 1-1 Elektro-  
lytlösungen der berechnete, als  $\Lambda'_0$  bezeichnete Wert nicht  
konstant ist, sich aber linear mit  $c$  ändert.  $\Lambda'_0$  gegen  
 $c$  aufgetragen, läßt sich linear auf  $c = 0$  extrapolie-  
ren und führt zum korrekten  $\Lambda_0$ -Wert.

Dieser Tatbestand läßt sich als Geradengleichung wie  
folgt ausdrücken:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + 2B \sqrt{c}}{(1 - \alpha \sqrt{c})} - Bc = \Lambda'_0 - Bc \quad (43)$$

#### 2.2.2.2 Die theoretische Behandlung assoziierter oder unvollständig dissoziierter Elektrolyte.

Ist ein Elektrolyt in  $\nu_A$  Anionen und  $\nu_K$  Katio-  
nen der Ladungszahl  $Z_A$  bzw.  $Z_K$  dissoziiert, so ist  
seine elektrochemische Wertigkeit  $n_e$  definitionsgemäß:

$$n_e = \sum_A \nu_A \cdot |z_A| = \sum_K \nu_K \cdot |z_K| \quad (44)$$

und seine Äquivalentkonzentration:

$$c = m \cdot n_e \quad (45)$$

Daraus folgt für den Dissoziationsgrad  $\theta$  als denjenigen Bruchteil der Elektrolytmoleküle, die tatsächlich in Lösung in reiner Ionenform vorliegen:

$$\theta = \frac{m_j}{m \cdot \nu_j} = \frac{c_j \cdot n_e}{c \cdot \nu_j \cdot |z_j|} \quad (46)$$

Im Falle eines nur in zwei Ionenarten zerfallenden Elektrolyten vereinfacht sich Gl. (46) zu der Form:

$$\theta = \frac{c_j}{c} \quad (47)$$

Durch Verknüpfung von Gl. (7) und (8) erhält man den Ausdruck:

$$\kappa = \Lambda \cdot c = \sum_j c_j \cdot \lambda_j \quad (48)$$

bzw. unter Berücksichtigung von Gl. (47) den Spezialfall:

$$\Lambda = \frac{\sum c_j}{c} \cdot \lambda_j = \theta \sum \lambda_j = \theta \Lambda_e \quad (49)$$

Gl. (49) eröffnet eine Möglichkeit, den Dissoziationsgrad für einen nur in zwei Ionen vorkommenden Elektrolyten zu bestimmen, wenn man die Leitfähigkeit  $\Lambda_e$  kennt<sup>36)</sup>, die der Elektrolyt haben würde, läge er in reiner Ionenform vor.

$\Lambda_e$  ist nach Bjerrum definiert als  $\Lambda_o \cdot f_\lambda$ , wobei der Leitfähigkeitskoeffizient  $f_\lambda$  die interionische Wechselwirkung bei der Konzentration  $c$  berücksichtigt.

Nur in den Fällen, bei denen die interionische Wechselwirkung vernachlässigbar klein ist ( $f_\lambda \sim 1$ ,  $\Theta \ll 1$ ), also z.B. bei sehr schwachen Säuren, würde bei Kenntnis von  $\Lambda_o$  eine einzige Messung gestatten,  $\Theta$  nach Gl. (49) zu bestimmen.

Bei Lösungen assoziierter Elektrolyte, also in Lösungsmitteln kleiner  $Dk$ , die beträchtliche interionische Wechselwirkung zeigen, versagt natürlich die Methode, zumal auch  $\Lambda_o$ -Werte nicht ohne Kenntnis von  $\Theta$  durch lineare Extrapolation nach dem Grenzesetz erhältlich sind.

Für solche Fälle haben Fuoss und Kraus<sup>37)</sup> ein Verfahren zur Ermittlung von  $\Theta$  entwickelt. Unter der Voraussetzung, daß das DHO-Grenzesetz gilt, läßt sich  $\Lambda_e$  in Gl. (49) wie folgt ersetzen:

$$\Theta = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} = \frac{\Lambda}{\Lambda_o - A\sqrt{\Theta c}} = \frac{\Lambda}{\Lambda_o (1 - \frac{A}{\Lambda_o} \sqrt{\Theta c})} \quad (50)$$

Zur Lösung dieser Gleichung 3. Grades in  $\Theta^{1/2}$  benutzen die Autoren nach mehrmaligem Einsetzen des Ausdruckes für  $\Theta$  und Umformen zu:

$$\Theta = \frac{\Lambda}{\Lambda_o \left( 1 - \frac{A\Lambda_o^{-3/2} \sqrt{c\Lambda}}{\sqrt{1 - A\Lambda_o^{-1} \sqrt{c\Theta}}} \right)} \quad (51)$$

die neue Variable  $z = \Lambda \Lambda_0^{-3/2} \sqrt{c}$  und erhielten so:

$$\Theta = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 \left[ 1 - \frac{z}{(1 - \Lambda \Lambda_0^{-1} \sqrt{c\Theta})^{1/2}} \right]} \quad (52)$$

oder:

$$\Theta = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 (1 - z (1 - \Lambda \Lambda_0^{-1} \sqrt{c\Theta})^{-1/2})} = \frac{\Lambda}{\Lambda_0 \cdot F(z)} \quad (53)$$

Die Funktion  $F(z)$  ist in Abhängigkeit von  $z$  im Bereich  $0 < z < 0,209$  tabelliert.<sup>38)</sup>

Zur Berechnung eines Näherungswertes von  $\Theta$  verfährt man in der Weise, daß man mit Hilfe eines abgeschätzten Wertes für  $\Lambda_0$   $z$  berechnet und  $F(z)$  interpoliert und dann  $\Theta$  nach Gl. (53) ermittelt.

Den so erhaltenen Wert benutzt man, um nach Gl. (32) und (32a) den mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  der Ionen zu berechnen.

Kombiniert man Gl. (53) mit dem MWG in der Form:

$$K_D = \frac{\Theta^2 \cdot f_{\pm}^2 \cdot c}{(1 - \Theta) \cdot f_u}$$

und setzt den Aktivitätskoeffizienten  $f_u$  des assoziierten Elektrolyten gleich 1, so erhält man für die thermodynamische Dissoziationskonstante  $K_D$  den Ausdruck:

$$K_D = \frac{\left[ \frac{\Lambda}{\Lambda_0 F(z)} \right]^2 f_{\pm}^2 \cdot c}{1 - \frac{\Lambda}{F(z) \Lambda_0}}, \quad (54)$$

der in die Form gebracht werden kann:

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{K_D \cdot \Lambda_0^2} \frac{\Lambda f_+^2 \cdot c}{F(z)} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (55)$$

$\frac{F(z)}{\Lambda}$ , gegen  $\frac{\Lambda f_+^2 \cdot c}{F(z)}$  aufgetragen, ergibt eine Gerade, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt sich erste Näherungen von  $K_D$  und  $\Lambda_0$  gewinnen lassen.

Durch zweimalige Wiederholung des Verfahrens läßt sich Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\Lambda$  erzielen. Nach Fuoss<sup>39)</sup> ist Gl. (55) unterhalb einer kritischen Konzentration von  $c_{Kr} = 3,2 \cdot 10^{-7} \epsilon^3$  anwendbar, und die erhaltenen  $K_D$ -Werte sind mit Hilfe optischer Methoden bestens bestätigt worden.<sup>40)</sup>

### 2.2.3 Die Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahl.

#### 2.2.3.1 Die Longworthfunktion

Die nach den Grenzesetzen der DHO-Theorie Gl. (38) und (39) geforderte Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht assoziierter Elektrolyte bedingt nach Gl. (23) auch, daß die Überföhrungszahl eine Funktion der Konzentration ist, die man im Falle eines starken 1-1 Elektrolyten durch Kombination der oben genannten Funktionen gewinnt:

$$t^+ = \frac{\lambda^+}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{\lambda_0^+ - (\alpha \lambda_0^{+ \beta}) \sqrt{c}}{\Lambda_0 - (\alpha \cdot \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c}} \quad (56)$$

Substituiert man in Gl.(56):  $\lambda_0^+ = t_0^+ \Lambda_0$

sowie

$$\Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c} = \Lambda' \quad , \quad (57)$$

so erhält man nach Umformung:

$$t^+ = t_0^+ + \frac{(2t_0^+ - 1)}{\Lambda'} \cdot \beta \sqrt{c} \quad . \quad (58)$$

Da aber kaum zuverlässige Überführungsmessungen im Gültigkeitsbereich des Grenzesetzes besonders bei nichtwässrigen Lösungsmitteln niedriger  $D_k$ , also bei extremen Verdünnungen, möglich sind, mußten mehr oder weniger empirische Funktionen gefunden werden.

Analog dem Verfahren von Shedlovsky für Leitfähigkeiten starker 1-1 Elektrolyte läßt sich Gl.(58) umformen zu:

$$t_0^+ = \frac{\Lambda' t^+ + \beta \sqrt{c}}{\Lambda' + 2\beta \sqrt{c}} \quad . \quad (59)$$

$t_0^+$  müßte also für jedes Wertetripel  $t^+$ ,  $\Lambda'$  und  $c$  denselben Wert ergeben.

Longworth<sup>41)</sup> fand statt dessen empirisch, daß  $t_0^+$ , als  $T_L^R$  bezeichnet, eine lineare funktionelle Abhängigkeit von der Konzentration ergibt, deren Extrapolation auf  $c = 0$  den gewünschten Wert  $t_0^+$  liefert. Für  $t^+$  wird die gemessene Komponentenüberführungszahl  $T_R$  eingesetzt. (Unter den gegebenen Bedingungen ist  $T_R = t^+$ )

Mathematisch formuliert ergibt dies:

$$T_L^R = \frac{\Lambda' T_R + \beta \sqrt{c}}{\Lambda' + 2\beta \sqrt{c}} \quad (60)$$

und

$$T_L^R = T_O^R + B' c \quad (61)$$

Der Nachteil dieser Funktion ist ihr empirischer Charakter. Ihr Vorteil besteht in der Möglichkeit, die Meßwerte außerhalb des Gültigkeitsbereiches des DHO-Grenzgesetzes zu Extrapolationszwecken zu verwenden. Ein weiterer kritischer Gesichtspunkt ist die Tatsache, daß in der Ausgangsgleichung (56) sowohl die Beweglichkeit, als auch die Äquivalentleitfähigkeit die Relaxationskorrektur enthält, was sich im Vorhandensein des  $\sigma$ -Terms ausdrückt. Diese Korrektur müßte sich jedoch aufheben.<sup>42)</sup> In der Konzentrationsfunktion der Überföhrungszahl müßte lediglich der im  $\beta$ -Term enthaltene elektrophoretische Effekt berücksichtigt werden, und man erhält an Stelle von Gl. (56):

$$t^+ = \frac{\lambda_o^+ - \beta \sqrt{c}}{\Lambda_o - 2\beta \sqrt{c}} \quad (62)$$

Gl.(62) läßt sich auch in der Form wiedergeben:

$$t^+ = t_o^+ - \frac{(0,5 - t_o^+) 2\beta \sqrt{c}}{\Lambda_o - 2\beta \sqrt{c}} \quad (63)$$

Gl.(62) repräsentiert die Meßergebnisse für 1-1 Elektrolyte in wässriger Lösung ausgezeichnet bis  $c \leq 1 \text{ val.l}^{-1}$ . Daß eine Funktion, die sich aus der DHO Theorie ableitet, die Konzentrationsabhängigkeit bis zu so hohen Konzentrationen so gut wiedergibt, scheint doch sehr

durch die Quotientenbildung bei der Ableitung der Konzentrationsfunktion der Überföhrungszahl bedingt zu sein. (vergl Gl.56)

Aus Gl.(62) kann man auf die oben beschriebene Weise zu einer modifizierten Longworth-Funktion gelangen, die bisher in der Literatur noch nicht verwendet wurde:

$$T_S^R = \frac{T_R (\Lambda_0 - 2\beta\sqrt{c}) + \beta\sqrt{c}}{\Lambda_0} \quad (64)$$

$T_S^R$  gegen  $c$  aufgetragen ergäbe bei linearem Verlauf die Geradengleichung:

$$T_S^R = T_O^R + B''c \quad (65)$$

Gl.(64) unterscheidet sich von der Longworth-Funktion durch sowohl im Zähler als auch im Nenner fehlende Terme und damit durch eine größere Empfindlichkeit.

#### 2.2.3.2 Die Longworthfunktion unter Berücksichtigung der tatsächlichen ionalen Konzentration

Da in Anbetracht der niedrigen  $D_k$  des n-Butanols von 17,45 Ionenassoziaton zu erwarten ist, sind bei der Ableitung der Konzentrationsfunktion der Überföhrungszahl diejenigen Grenzgleichungen heranzuziehen, die statt der analytischen Konzentration durch Einbeziehung von  $\theta$  die tatsächliche ionale berücksichtigen. An Stelle der Gl.(60) bzw.(64) gelangt man dann zu den exakteren Ausdrücken:

$$t_L^+ = \frac{T_R \Lambda' + \beta\sqrt{\theta c}}{\Lambda' + 2\beta\sqrt{\theta c}} \quad (66)$$

bzw.

$$t_L^{*+} = \frac{T_R (\Lambda_0 - 2B \sqrt{c \cdot \Theta}) + B \sqrt{c \cdot \Theta}}{\Lambda_0} \quad (67)$$

### 3 Experimentelle Durchführung der Messungen.

#### 3.1 Das Prinzip des Meßverfahrens.

Die Methode der "Grenzflächenwanderung", von Denison und Steele<sup>43,44)</sup> entwickelt, erlaubt, wie bereits ausgeführt wurde, eine direkte Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionenkomponente.

Je nach Art und Weise der Grenzschiechterzeugung, lassen sich verschiedene Verfahren unterscheiden. Beim Überschichtungsverfahren werden gemäß den statischen Stabilitätsverhältnissen (vergl. Kap.2.1.4.3) die beiden Elektrolytlösungen vorsichtig überschichtet.<sup>45,46)</sup>

Eine andere Methode der Grenzschiechterzeugung bietet das "autogene" Verfahren, bei dem sich die Grenzschicht, bedingt durch den Selbststabilisierungseffekt im Verlaufe der Elektrolyse erst einstellt.

Bei dieser Methode wird als Anodenmaterial dasjenige Metall verwendet, das als Kation mit dem Anion des zu messenden Elektrolyten den Indikator bildet.

Das "autogene" Verfahren ist im Gegensatz zu dem Überschichtungsverfahren nicht so allgemein anwendbar, da es ein Metall voraussetzt, das die Anodenreaktion ohne

Reaktionshemmung ausführt und als Indikatorkomponente den in 2.1.4.3 erläuterten Bedingungen für eine stabile Grenzschichtwanderung genügt.

Da für nichtwässrige Lösungen kaum Überföhrungszahlen zur Verfügung stehen, müöte beim Überschichtungungsverfahren die "Kohlrausch-Konzentration" durch Vorversuche ermittelt und die Gültigkeit von Gl.(27) durch Variation der Indikatorkonzentration bestätigt werden. Der große Vorteil des "autogenen" Verfahrens liegt also darin, daß eine Konzentrationsanpassung des Indikators gemäß der Kohlrausch-Beziehung von selbst erfolgt.

Beide Verfahren können je nach Bewegungsrichtung der Grenzschicht sowohl nach der Methode der "fallenden" als auch der "steigenden Grenzschicht" durchgeführt werden.

Hinsichtlich der Markierung der Grenzschicht bei ihrer Wanderung wurden ebenfalls einige Arbeitsweisen entwickelt.

Die experimentell am leichtesten durchführbare Methode ist das optische Verfahren. Sind beide Lösungen farblos, so bedient man sich der Beobachtung der unterschiedlichen Brechungsindices<sup>41)</sup> beider Lösungen. Sind die Lösungen unterschiedlich gefärbt, erfolgt die Beobachtung mit Hilfe eines auf einem Meömikroskop montierten Fernrohrs.

Eine weitere Methode bedient sich der Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe kleiner Probeelektroden. Ein Grenzschichtdurchgang macht sich nach den Ausführungen in Kap. 2.1.4.3 durch eine sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit bemerkbar.<sup>9)</sup>

Bei dem Radioisotopenverfahren wird eine der beiden Lö-

sungen radioaktiv markiert.

Passiert nun die Grenzschicht aktiv/inaktiv einen Spezialdetektor mit einer speziellen Ausblendvorrichtung, so macht sich dies in einem Aktivitätssprung bemerkbar. An Bedeutung gewinnt dieses Verfahren dadurch, daß es nur durch radioaktive Markierung möglich ist, chemisch identische Lösungen zu messen und für Überführungsmessungen bei vergleichsweise extremen Verdünnungen anwendbar zu sein.<sup>47)</sup>

### 3.2 Auffindung eines geeigneten Indikators

Voraussetzung zur Bestimmung von Überführungszahlen nach dem Verfahren der Grenzschichtwanderung ist das Auffinden eines geeigneten Indikators.

Er bestimmt nicht zuletzt auch das zu verwendende Verfahren zur Grenzschichterzeugung. Auf die praktischen Vorzüge des "autogenen" Verfahrens wurde bereits hingewiesen. Da es sich bei Lösungen in niederen Alkoholen bewährt hatte,<sup>9,10,13)</sup> lag es nahe, die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auch beim System NaJ/Butanol zu überprüfen.

Voraussetzung für den Einsatz eines Salzes als Indikatortransportsubstanz ist seine Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel.

Li-Salze sind im allgemeinen auch in Lösungsmitteln geringer Dk gut löslich.  $\text{Li}^+$  hat auch in allen beobachteten Fällen eine geringere Beweglichkeit als  $\text{Na}^+$ , ließe sich also gut bei dem bequemerem "autogenen aufsteigenden" Verfahren verwenden, wenn es nicht chemisch mit dem Lösungsmittel reagieren würde.

Beste Voraussetzungen schien auch das in früheren Ar-

beiten mit niederen Alkoholen als Lösungsmittel schon verwendete  $\text{Cd}^{13)}$  zu besitzen, da es als Metall relativ resistent und als zweiwertiges Ion stark solvatisiert ist und demzufolge eine geringe Beweglichkeit besitzt. So wurden auch im vorliegenden System die einleitenden Versuche mit  $\text{Cd}$  als Indikator und zwar an Hand ca.  $10^{-2}$  n-Lösungen durchgeführt.

Dabei zeigte sich jedoch die außergewöhnliche Erscheinung, daß sich innerhalb weniger Minuten die Zellspannung bei konstanter Stromdichte verdoppelte. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei Verwendung von  $\text{ZnJ}_2$  als Indikatorsubstanz beobachtet. Es liegt die Vermutung nahe, daß in diesem Konzentrationsbereich komplexe Ionen in Lösung vorliegen, die negativ geladen, zur Anode wandern bzw. sich dort anreichern. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, da in wässriger Lösung von  $\text{ZnJ}_2$  bei hohen Konzentrationen tatsächlich negative Komponentenüberführungszahlen<sup>48)</sup> bestimmt und  $(\text{ZnJ}_4)^{2-}$ -Komplexe als wahrscheinlich angenommen werden können.<sup>49)</sup>

Besonders kraß trat die Erscheinung bei Verwendung der Metalle als Anodenmaterial auf.

Bekanntlich bilden einige Schwermetalle in wässriger Lösung gefärbte Ionen. Versuche ergaben, daß dies auch zum Teil für butanolische Lösungen zutrifft (z.B.  $\text{Cu}$  rot-braun und Kobalt tief-blau). Diese Tatsache ist für Vorversuche von ungeheurem Vorteil, da man sofort rein optisch aus der Grenzschichtqualität die Tauglichkeit eines Metalls als Indikator ersehen kann.

Kobalt erschien als Indikator besonders geeignet, da zu vermuten war, daß es als zweiwertigen Ion mit kleinem Ionenradius stark solvatisiert sein würde und demzufolge

relativ geringe Beweglichkeit haben müßte.  $\text{CoJ}_2$  zeichnet sich außerdem durch seine außerordentlich gute Löslichkeit auch in Lösungsmitteln niedriger Dk wie Butanol aus. Die ersten Versuche an Hand 0,01nNaJ-Lösungen bestätigten dann auch die Erwartungen, zumal auch die beim Cd und Zn aufgetretenen Erscheinungen ausblieben. Es bildeten sich Grenzschichten, die auch durch ein Meßmikroskop als "scharf" erkennbar waren.  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ermöglichen wegen der intensiven Farbe ihrer Lösungen eine Lokalisierung der Grenzschicht nach der einfachen optischen Methode bis zu verdünnten Lösungen der Konzentration von ca.  $8 \cdot 10^{-4} \text{ val.l}^{-1}$ . Kobalt ist als Metall resistent gegen das Lösungsmittel und geht bei Stromfluß in nicht allzu konzentrierten Lösungen in glatter Elektrodenreaktion anodisch in Lösung. Erst bei höheren Konzentrationen ( $c \sim 10^{-1} \text{ val.l}^{-1}$ ) kommt es zu Jodabscheidung an der Anode. Es ist auch für das Radioisotopenverfahren als Indikator geeignet. Mit seinem Radioisotop  $^{60}\text{Co}$  steht ein langlebiges Nuklid zur Verfügung ( $t_{1/2} \sim 5\text{y}$ ), zumal es in Form praktisch trägerfreier Lösungen im Handel erhältlich ist.

Aus diesen mit inaktiven  $^{59}\text{Co}$  angereicherten wässrigen  $^{60}\text{Co}$  Lösungen läßt es sich auf einer inaktiven Kobaltmetallanode abscheiden und geht während der Messung wieder in Lösung, wodurch eine radioaktive Markierung des Indikators erfolgt.

Damit stand zur Messung der Überföhrungszahlen der Na-Komponente in butanolischer Lösung nach dem "autogenen" Verfahren der Grenzschichtwanderung ein sowohl für die optische als auch für die radioaktive Grenzschichtindikation geeigneter Indikator zur Verfügung. Seine Anwendbarkeit ist jedoch auf Konzentrationsbereiche von  $c < 2 \cdot 10^{-2} \text{ n}$  beschränkt, da dann die statische Stabilität des Systems NaJ/ $\text{CoJ}_2$  Lösung nicht mehr gewährt ist, die vorauswandern-

de NaJ-Phase "durchbricht", wodurch die Grenzschicht zerstört wird.

Um in diesen Fällen Co als Indikator beizubehalten, müßte man die spezifisch schwerere NaJ-Lösung in einer Hahnapparatur mit der  $\text{CoJ}_2$ -Lösung überschichten, was wegen der umständlichen Reindarstellung von wasserfreiem  $\text{CoJ}_2$  sowie dessen extremer Zersetzlichkeit sowohl als Festsubstanz als auch in Lösungen experimentell sehr aufwendig wäre. Deshalb wurde auf die Bestimmung der Überführungszahlen im Konzentrationsbereich, der über den obengenannten hinausgeht, verzichtet.

### 3.3 Experimentelle Einzelheiten

#### 3.3.1 Die Ausgangssubstanzen und Lösungen.

Als Ausgangssubstanzen für die Bereitung der Lösungen wurde ultrareines NaJ u. KCl "Suprapur" (Merck Ag, Darmstadt), n-Butanol p.a. (Merck) und Leitfähigkeitswasser verwendet. Das Butanol wurde gaschromatographisch auf seine Reinheit überprüft. Dabei wurde die Abwesenheit von Buttersäure festgestellt. Als sonstige die Leitfähigkeit des Butanols erhöhende Verunreinigung kommt noch Wasser in Betracht. Der Wassergehalt wurde mit Hilfe der Methode nach Karl Fischer bestimmt. Er betrug weniger als 0,05 %.<sup>50)</sup> Nach längerem Stehen nimmt der Gehalt an Verunreinigungen zu, was sich am Ansteigen der spezifischen Leitfähigkeit zu erkennen gibt. (s.u.)

Die Lösungen für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeiten wurden mit diesem Butanol einheitlicher Charge der spezifischen Leitfähigkeit  $k_0 = 7,1 \cdot 10^{-8}$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Ohm}^{-1}$ ) hergestellt. Die Charge zur Herstellung höher konzentrierter Lösungen ( $c > 2 \cdot 10^{-3} \text{ val.l}^{-1}$  vergl.

Tabelle 4,) für die Überführungsmessungen zeigte eine Eigenleitfähigkeit von  $\kappa_0 = 2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , während für Lösungen geringerer Konzentrationen ( $c \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , Tabelle 4) das Butanol frisch destilliert wurde, das nach den Angaben von Evans u. Gardam<sup>51)</sup> vor der Destillation über CaO aufbewahrt wurde.

Nach dem Verwerfen eines Drittels der eingesetzten Menge als Vorlauf hatte das Destillat die spezifische Leitfähigkeit von ca.  $\kappa_0 = 5 \cdot 10^{-9} \text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ , die sich jedoch im geschlossenen, völlig gefüllten Gefäß innerhalb einiger Tage verdoppelte. Für die Leitfähigkeitskorrektur der betreffenden Lösungen wurde daher ein Wert von  $\kappa_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$  in Rechnung gestellt.

Das NaJ wurde wegen seiner Hygroskopizität zunächst nur mit relativ geringer Genauigkeit eingewogen. Nach mehrstündiger Trocknung des Salzes bei  $120-140^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz wurde sein Gewicht mittels einer Mikrowaage (Fa. Sartorius, Berlin-Göttingen, Belastbarkeit 1 g, Genauigkeit  $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{g}$ ) mit einer Genauigkeit von 0,01 % absolut ermittelt.

Die Lösungen wurden durch Auflösung des Wägegutes in mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,005 \%$  nachgezeichneten 500 ml- bzw. 1000 ml-Meßkolben nach mehrstündiger Temperierung bei  $(25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$  in einem Umlaufthermostaten (Fa. Colora, Typ: NB DS 820) durch Auffüllen bis zur Marke hergestellt.

Die Benetzbarkeit des Glases durch Butanol, die von der des Wassers verschieden ist, konnte in Rechnung gestellt werden, da die Kolbeneichungen auch mit Butanol, dessen Dichte vorher zu  $\rho^{25} = (0,8056 \pm 0,00007) \cdot \text{g.ml}^{-1}$  bestimmt worden war, durchgeführt wurden.

Zur Herstellung der Lösungen im Konzentrationsbereich  $2 \cdot 10^{-5} \text{ n} < c < 2 \cdot 10^{-4} \text{ n}$  (s. Tabelle 2, Lösg. Nr. 1-5) wurde jeweils ein Mehrfaches eines Kolbenbüretteninhaltes an  $(0,9943 \pm 10^{-4}) \cdot 10^{-3} \text{ n}$  Stammlösung, wie oben beschrieben, verdünnt. Dazu wurde vorher eine Nacheichung der Kolbenbürette durchgeführt.  $[V_B = (20,028 \pm 0,002) \text{ ml}]$ .

Als Eichlösung für die Eichung der Leitfähigkeitszelle wurde die von Jones und Prendergast<sup>52)</sup> vorgeschlagene 0,01 D KCl-Lösung verwendet. Zur Herstellung dieser Lösungen werden auf der obengenannten Mikrowaage  $(0,746558 \pm 5 \cdot 10^{-6}) \text{ g}$  KCl eingewogen und mit Leitfähigkeitswasser auf  $(1000,000 \pm 0,003) \text{ g}$  Lösung unter Benutzung einer ungedämpften Analysenwaage (Fa. Sartorius, Belastbarkeit 2000 g, Genauigkeit  $\pm 0,003 \text{ g}$ ) aufgefüllt. In beiden Einwaagen ist die Auftriebskorrektur enthalten. Der Konzentrationsfehler der so hergestellten 0,01 D KCl-Lösung beträgt  $\pm 0,001 \%$ . Die spezifische Leitfähigkeit des KCl bei  $25^\circ\text{C}$  in dieser Lösung wird in der Literatur mit  $0,00141145 \text{ int. } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  vermerkt.<sup>53)</sup>

Das verwendete Leitfähigkeitswasser wurde nach dreifacher Destillation mit Luft bei  $(25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$  gesättigt, da die Messungen ebenfalls bei Luftzutritt durchgeführt wurden. Seine Leitfähigkeit wurde zu

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} = (1,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

ermittelt.

### 3.3.2 Der Meßplatz zur Überführungsmessung.

Wie aus der Bestimmungsgleichung (22) der Überführungszahl nach der Methode der Grenzflächenwanderung ersichtlich ist, müssen folgende physikalische Größen bekannt sein: Die Konzentration  $c$  der zu messenden Lösung, das Meßstreckenvolumen  $V$ , die Zeit  $t$ , die

die Grenzschicht zum Durchwandern dieses Volumens benötigt und die konstante Stromstärke  $I$ , die während der Grenzschichtwanderung herrscht. Ferner muß wegen der Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahl die Temperatur während der Messung konstant gehalten werden.

Daher sind folgende Apparaturen zur Überföhrungsmessung notwendig:

- 1) Eine Elektrolysezelle mit bekanntem Rohrquerschnitt, in der die Grenzschichtwanderung stattfindet, nebst geeigneter Elektroden.
- 2) Ein Kathetometer mit montiertem Meßmikroskop, mit dem die Länge des Meßstreckenvolumens bestimmt wird.
- 3) Geräte zur Erzeugung und Messung eines konstanten Stroms.
- 4) Ein Anzeigesystem, das die Grenzschicht lokalisiert.
- 5) Ein Thermostat, der die Temperaturkonstanz während der Messung gewährleistet.

### 3.3.2.1 Die Elektrolysezelle und die Elektroden

Durch Anwendung des "aufsteigenden autogenen" Verfahrens konnte eine Elektrolysezelle (Jenaer Geräteglas) relativ einfacher Konstruktion (Abb. 1) verwendet werden. Sie besteht aus einem ca. 30 cm langen KPG-Rohr als Meßstreckenvolumen und einem Kathodenraum.

Der mittlere Querschnitt  $q$  des KPG-Rohrs wurde in einer früheren Arbeit<sup>54)</sup> durch Kalibrierung mittels Quecksilber zu  $(0,12566 \pm 10^{-5})\text{cm}^2$  bestimmt.

Am unteren Ende des Rohres dichtet ein mittels Palatal

A 413 (Fa. BASF, Ludwigshafen) angekitteter Kobaltblock die Zelle. Lösungsversuche ergaben, daß dieses Kunstharz in Butanol unlöslich ist.

Das Kittharz wird so aufgetragen, daß die dem Rohrquerschnitt entsprechende Anodenfläche frei bleibt. Es härtet nach Auftragen bei ca. 80°C in ca. 12 h aus.

Der Kobaltblock, aus 99,9 %igen Kobalt (Fa. Duisburger Kupferhütte) gefertigt, wird vor dem Verkitten mit einem dem KPG-Rohr entsprechenden Bohrungsdurchmesser ausgebohrt. Er kann auch noch durch kurze Behandlung mit Salpetersäure aufgeraut werden, ebenso wie die äußere untere KPG-Rohr-Wandung mittels Schmirgelpapier.

Das Stromzuleitungskabel ist in zweiseitig am Kobaltblock eingelassenen Rinnen mittels einer Akku-Klemme befestigt.

Auf diese Weise präparierte Zellen zeigen bei erstmaligem Gebrauch oder nach längerer Nichtbenutzung die Erscheinung, daß als Anodenreaktion neben der Bildung von  $\text{Co}^{2+}$  auch Jod-Abscheidung auftritt, was auf Passivierung der Metalloberfläche zurückzuführen sein dürfte. Diese Erscheinung kann verhindert werden, in dem man aus einer wässrigen  $\text{CoCl}_2$ -Lösung ca. 20 min. die Anode kathodisch anelektrolysiert. Bei Anwendung des Radioisotopenverfahrens, wo ohnehin radioaktives  $^{60}\text{Co}$  auf der Anode vorher aus einer trägerhaltigen  $^{60}\text{CoCl}_2$ -Lösung abgeschieden wird, entfällt natürlich diese Vorbehandlung.

Zur Herstellung dieser trägerhaltigen Lösung wurde eine käufliche, trägerfreie  $^{60}\text{CoCl}_2$ -Lösung (Fa. Buchler, Braunschweig) mit einer Aktivitätskonzentration von

5 mCi . ml<sup>-1</sup> im Trockenschrank bei 70°C zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit ca. 10 ml einer 0,1 n CoCl<sub>2</sub>-Lösung aufgenommen. Die so erhaltene Lösung besitzt eine spezifische Aktivität von ca. 500 µCi . ml<sup>-1</sup>. Der Schritt des Eindampfens ist notwendig, weil diese käufliche Aktivlösung HCl enthält.

Zur Kobaltabscheidung wird das KPG-Rohr der Meßzelle gefüllt. Mit einem Silberdraht als Anode wird bei möglichst geringer Stromdichte (10-20 µA) solange elektrolysiert, bis ein Mehrfaches der für eine Messung benötigten Menge eines möglichst homogenen Bezuges von <sup>60</sup>Co und <sup>59</sup>Co niedergeschlagen ist. Dieser Überschuß gewährleistet eine annähernd unveränderte spezifische Aktivität der CoJ<sub>2</sub>-Indikatorlösung während einer Messung. Außerdem erreicht man dadurch, daß sich der Strahlungsuntergrund, der von der aktiven Anode herührt, während der Grenzschtichtwanderung bei derselben Detektorposition kaum ändert.

Der Kathodenraum, seitlich am KPG-Rohr angebracht, besitzt an seiner Öffnung eine Schliffhülse (NS 14,5), in die der Schliffkern der Elektrodenkappe mit der eigentlichen Kathode eingesetzt werden kann. Als Kathode dient ein 3 mm starker Silberdraht (99,9 % Fa. Degussa), auf dem eine dünne AgJ-Schicht elektrolysiert wird und der in das Röhrchen der Elektrodenkappe eingekittet wird. Das Röhrchen isoliert den Silberdraht, und nur dessen unteres Ende wird freigegeben.

Diese spezielle Form der Kathode soll den störenden Einfluß der durch Nebenreaktion entstehenden Butylat-Fremdionen möglichst gering halten; denn eine völlig störungsfrei reversibel arbeitende Ag/AgJ Elektrode ließ sich leider auch durch die in einer früheren Arbeit<sup>55)</sup> angegebenen Form der Kathode nicht verwirklichen. Bei jener

Kathode befand sich das freie Stück des Silberdrahtes im Gleichgewicht mit einer Aufschlammung von AgJ in einer konzentrierten LiJ-Lösung, mit der die eigentliche Elektrolytlösung unterschichtet worden war.

Das Vorhandensein von Fremdionen gibt sich durch Verringerung bzw. Vergrößerung der Grenzschichtwanderungsgeschwindigkeit zu erkennen, sobald die Fremdionen die Grenzschicht erreicht haben. Dies wird um so später der Fall sein, je länger deren Weg und je geringer ihre Geschwindigkeit ist. Das eine erreicht man durch einen möglichst langen Elektrodenraum, das andere durch einen möglichst großen Querschnitt.

Der störende Einfluß läßt sich bei der Auswertung in der Weise ausschalten, daß man nur dasjenige Meßstreckenvolumen in Rechnung stellt, das die Grenzschicht mit konstanter Geschwindigkeit durchwandert hat.

Die Reinigung der Meßzelle erfolgte durch Spülung mit RBS-Lösung (Fa. Roth), mit aqua-dest. und Methanol sowie nachträglicher Trocknung.

Um während der Messung Luftausschluß und Druckausgleich zu gewährleisten, wurden Elektrodenraum und KPG-Rohr über einem PVC-Schlauchstück und Trockenrohr kurz geschlossen.

### 3.3.2.2 Der Meßstrom

Als Stromquelle für die Überführungsmessung diente ein Gleichstromkonstanthalter (Fa. Northhills Electronics, New York, Typ CS 120, Regelbereich  $\pm 2$  kV), der es erlaubt, Stromstärken zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-2}$  A

mit einer maximalen Schwankung von 0,03 % bei Stromstärken  $I > 2 \cdot 10^{-5} \text{ A}$  unter der Voraussetzung der Temperaturkonstanz einzustellen. Bei Sonneneinstrahlung oder nächtlicher Abkühlung wurden dagegen Schwankungen von  $\pm 0,1 \%$  oder noch darüber beobachtet.

Bei Strömen von weniger als  $2 \cdot 10^{-5} \text{ A}$  treten ebenfalls größere Schwankungen auf, die sich mit abnehmender Stromstärke vergrößern und Werte von  $\pm 0,2 \%$  annehmen können. Eine gewisse Genauigkeitsverbesserung kann noch durch zeitlich regelmäßige Ablesung und Mittelwertbildung erreicht werden. Allerdings ist diese Methode nur bei kurzfristigen statistischen Schwankungen anwendbar. In den meisten Fällen tritt jedoch ein systematischer Gang auf.

Der tatsächlich fließende Strom wurde an einem Mikroamperemeter (Fa. Marek, Bremen, Typ DX1, Genauigkeit:  $\pm 0,03 \%$ ) abgelesen.

Bei Messung der verdünntesten Lösungen beträgt der Zellwiderstand ca.  $10 \text{ M}\Omega$  und der Spannungsabfall gegen Ende der Messung ca.  $1 \text{ kV}$ . Unter solchen Bedingungen ist es möglich, daß es zu Kriechströmen zwischen Kathode und dem geerdeten Stativ kommt. Deshalb wurde die Muffenhalterung der Meßzelle noch durch Polyäthylen isoliert.

Die Stromstärke wurde möglichst hoch gewählt, um einen großen Restoringeffekt zu erzielen, jedoch ist darauf zu achten, daß eine Wölbung der Grenzschicht, verursacht durch thermische Ausdehnung infolge zu hoher Stromwärme, vermieden wird.

Bei jeder Konzentration wurden mindestens zwei Messungen mit verschiedener Stromstärke durchgeführt, um die Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Stromstärke zu überprüfen.

### 3.3.2.3 Die optische Lokalisierung der Grenzschicht.

Die gute Sichtbarkeit der Grenzschicht zwischen der blau gefärbten  $\text{CoJ}_2$ - und der farblosen  $\text{NaJ}$ -Lösung gestattet es, ihre Lage optisch zu bestimmen. Dazu diente ein Kathetometer mit montiertem Meßmikroskop (Fa. Fuess, Berlin, Typ: D 1320, Ablesegenauigkeit:  $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ ). Mit Hilfe der Kathetometerspindel läßt sich das Fadenkreuz des Okulars auf die Grenzschicht innerhalb einer Strecke von 200 mm mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,005 \%$  beliebig einstellen. Dazu wird die Grenzschicht kurzfristig von einer Schreibtischlampe beleuchtet.

Wird neben der Position der Grenzschicht an zwei oder mehreren verschiedenen Punkten ihrer Wanderung auch die dabei verflossene Zeit gemessen, so läßt sich aus der Differenz der Positionen die Länge des durchwanderten Meßstreckenvolumens und die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmen.

Zur Zeitmessung wurde die elektronische Uhr eines Strahlungsmeßgerätes verwendet (Fa. Siemens, Ablesegenauigkeit:  $\pm 0,001 \text{ min}$ ). Diese Präzision konnte für die Zeitmessung jedoch nicht ausgenutzt werden, da die Grenzschicht nicht völlig scharf erscheint, bzw. bei verdünnten Lösungen mangels deutlicher Farbkontraste nicht eindeutig auf das Fadenkreuz einstellbar ist.

Deshalb kann die Zeitmessung für jede Ablesung kaum besser als mit einem Fehler von  $\pm 30 \text{ sec}$ , bei verdünnten Lösungen sogar nur mit einem Fehler von  $\pm 60 \text{ sec}$  durchgeführt werden.

Diese hohe Ungenauigkeit kann relativ verbessert werden, indem man möglichst große Wanderungsstrecken zwischen zwei Zeitmessungen legt, oder man beobachtet viele Durchgänge mit großem relativen Fehler, trägt

die Punkte in einem Weg/Zeit-Diagramm auf und ermittelt aus dem Anstieg der Geraden die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht. Die einzelnen Werte lassen sich auch einer Ausgleichsrechnung unterziehen.

Beide Methoden führen in etwa zum gleichen Ergebnis und im allgemeinen zu einem relativ großen Fehler der Zeit  $t$ , besonders bei niedrigen Konzentrationen. (Tab.4)

#### 3.3.2.4 Die Grenzschichtlokalisierung nach dem Radioisotopenverfahren

Unterschreitet man bei den Messungen eine Konzentrationsgrenze (im vorliegenden Falle ca.  $10^{-3}$  n NaJ), versagt das optische Meßverfahren, weil die Grenzschicht dann nicht mehr auf die geschilderte Weise zu lokalisieren ist. In solchen Fällen ist die sehr empfindliche radioaktive Indikation hervorragend geeignet.

Mit dem  $^{60}\text{Co}$  steht ein Radionuklid zur Verfügung, das wegen seiner Strahlungseigenschaften ( $E_{\gamma 1} = 1,17$  MeV;  $E_{\gamma 2} = 1,33$  MeV) für den vorliegenden Zweck ausgezeichnet geeignet ist.

Seine Halbwertszeit ist so groß, daß sich die Strahlungsintensität während eines Versuchs praktisch nicht ändert, andererseits aber kurz genug, um eine hohe Aktivität zu erzeugen.

Da die  $\beta$ -Strahlung schwach ist, wird die starke  $\gamma$ -Strahlung zur Messung ausgenutzt.

Die dazu notwendige Strahlungsmeßapparatur besteht aus einem Detektor, einem digital anzeigenden Strahlungsmeß-

gerät und einem Registriergerät.

Als Detektor der  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung diente ein Szintillationszähler (Fa. Friesseke u. Hoepfner, Erlangen-Bruck, Typ: FH 439) mit einem quaderförmigen NaJ-Kristall, dessen Breite 25 mm, dessen Höhe 8 mm und dessen Stärke 2 mm beträgt. Ein Kristall dieser Geometrie besitzt gute Ausblendqualitäten für  $\gamma$ -Strahlen.<sup>11)</sup>

Der Detektor wurde mit einer Arbeitsspannung von 850 bis 1000 V betrieben. Er ist durch eine Halterung an einer senkrecht ausgerichteten Spindel befestigt und kann über eine Entfernung von 200 mm vertikal bewegt werden.

Ein digital anzeigendes Strahlungsmeßgerät (Fa. Friesseke u. Hoepfner 49a, Eingangsempfindlichkeit: 50 mV), überträgt die Zählimpulse über ein Steuergerät auf einen Digital-Drucker (Fa. Kienzle, Typ: D 11/E), der die Impulszahl und Zähldauer fortlaufend ausdruckt.

Zwischen dem Zeitpunkt des Ausdrucks am Ende einer Zählperiode und dem Beginn der nächsten vergeht eine kurze Schaltzeit, die annähernd konstant ist ( $t_s = 2,7 \text{ sec}$ ) und bei der Ermittlung der Gesamtzeit in Rechnung zu setzen ist. Die mittlere Schaltzeit  $\bar{t}_s$  läßt sich leicht ermitteln, in dem man eine parallel ununterbrochen mitlaufende Uhr mit dem letzten Druckvorgang stoppt. Aus der Differenz der gestoppten Zeit und der Anzahl  $n$  der Druckvorgänge, multipliziert mit der Zähldauer  $t_z$  (in der Regel 10 Min.) ergibt sich dann die mittlere Schaltzeit zu:

$$\bar{t}_s = \frac{t_{\text{ges}} - n \cdot t_z}{n} .$$

Nähert sich die Grenzschicht  $\text{Na}/^{60}\text{Co}$  dem Detektor, so steigt die Zählrate von einem Ausgangswert (Strahlungs-

untergrund) erst allmählich und schließlich beim Passieren des Detektors sprunghaft an, bis sie wieder einen konstanten Wert erreicht.

Trägt man die Zählrate gegen die Zeit graphisch auf, so hat die erhaltene Kurve die Form einer Funktion dritten Grades mit einem Wendepunkt. Der Wendepunkt markiert dabei den Grenzschichtdurchgang.

Mittels der Spindel kann der Detektor so um die Strecke 1 in eine andere Position gebracht werden, daß ein zweiter Durchgang registriert werden kann.

Aus diesem Abstand der Detektorpositionen und der Wanderungszeit  $t$ , die man aus dem Abstand  $s$  zwischen den Wendepunkten ermittelt, läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit  $v_{gr}$  der Grenzschicht berechnen, wenn sich die Strahlungsintensität während eines Grenzschichtdurchgangs nicht ändert. Eine solche Änderung würde die Lage der Wendepunkte durch Verzerrung der Sprungkurven verschieben.

Die Wanderungszeit  $t$  erhält man leicht aus der Anzahl der zwischen den Wendepunkten liegenden Druckvorgängen, multipliziert mit der Zähldauer  $t_z$ , vermehrt um den zeitlichen Betrag von  $n$  Schaltzeiten des Druckers, d.h.  $n \cdot \bar{t}_s$ .

Der Wendepunkt der Kurven wird nach einem graphischen Auswertungsverfahren ermittelt.<sup>11)</sup>

### 3.3.2.5 Der Luftthermostat

Zur Durchführung der Überführungszahlmessungen bei der definierten Temperatur von  $25,00^{\circ}\text{C}$  wurden die Messungen in einem Luftthermostaten durchgeführt. Der verwendete Luftthermostat besitzt die Innenmaße von 71 cm x 72 cm x 66 cm. Seine Wandung be-

steht aus Doppelholzplatten von 1 cm Stärke mit einer dazwischenliegenden 3 cm starken Schaumstoffschicht zur Wärmeisolierung. Der Boden des Thermostaten ist mit einer 1 cm starken Aluminiumplatte ausgelegt, die eine stabile Unterlage für das Stativ der Meßzelle und für die Detektorhalterung bildet. Die an der Vorderseite befindliche Holztür enthält eine 2 cm starke Plexiglasscheibe, um mit dem Meßmikroskop die Grenzschicht und die jeweilige Detektorposition beobachten zu können.

In einer Ecke des Thermostaten befindet sich eine Heizdrahtwicklung mit einer Maximalleistung von 400 W. Die Heizung kann über einen Regeltrafo stufenlos eingestellt und über ein Relais (Fa. Herrmann) mittels eines NTC-Widerstandes gesteuert werden. Die Heizung ist von einer Cu-Rohrkühlschlange umgeben (Rohrlänge 9,8m, äußerer Rohrdurchmesser: 8,5 mm, Wandstärke: 1 mm, Länge der Schlange: 400 mm, Durchmesser: 130 mm), die mit vor-temperiertem Wasser von ca. 18°C eines Umlaufthermostaten gespeist wird. Die Kühlung des Umlaufthermostaten erfolgte mittels eines elektrischen Tauchkühlers (Fa. Colora, Typ TK5).

Zur Luftumwälzung ist in jeder Ecke des Luftthermostaten ein Ventilator eingebaut, der durch einen Induktionspaltmotor angetrieben wird.

Die Temperatur wurde mit geeichten Thermometern auf  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  abgelesen. Der maximale Temperaturgradient im Luftthermostat beträgt ca.  $3 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C.cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Die Volumenkorrektur

Während die Leitfähigkeitskorrektur durch den Anteil des Stromtransportes des Lösungsmittels am Gesamtstromtransport bedingt wird, ist die Notwendigkeit der Volumenkorrektur aus der Wahl des Bezugssystems

bei der Definition der Komponentenüberföhrungszahl als das ruhend gedachte Lösungsmittel verständlich. Als Bezugssystem bei der Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit und des Meßstreckenvolumens dient jedoch aus experimentellen Gründen das Laborsystem, das aber die Volumenänderungen im geschlossenen Anodenraum infolge des stattfindenden Elektrodenprozesses unberücksichtigt läßt.

Nach Gl. (25) ist die Volumenkorrektur beim Stromfluß  $I \cdot t$  gegeben durch den Ausdruck  $c \cdot \Delta V_R$ .<sup>22)</sup> Die Volumenänderung  $\Delta V_R$  beim Stromfluß von einem F erhält man nach einer von Spiro<sup>8)</sup> angegebenen, für den vorliegenden Fall modifizierten, Beziehung:

$$\Delta V_R = -\frac{1}{2} V_{(S)}^{Co} + \frac{1}{2} \bar{V}_{CoJ_2}^{Co} - T_{Na}^{NaJ} \cdot \bar{V}_{NaJ}^{NaJ} \quad (68)$$

Da Meßwerte der partiellen Molvolumina sowohl von  $CoJ_2$  in butanolischer  $CoJ$ -Lösung  $\bar{V}_{CoJ_2}^{Co}$  als auch vom  $NaJ$  in butanolischer  $NaJ$ -Lösung  $\bar{V}_{NaJ}^{NaJ}$  bisher unbekannt sind, sollen abschätzungsweise diese durch die Molvolumina der festen Verbindungen ersetzt werden. Eine solche Abschätzung würde zwar nicht den exakten, aber doch einen größtmöglichen Wert liefern. Gl.(68) geht also über in:

$$\Delta \bar{V}_R = -\frac{1}{2} \frac{M_{Co}}{\rho_{Co}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{M_{CoJ_2}}{\rho_{CoJ_2}} - T_{Na}^{NaJ} \cdot \frac{M_{NaJ}}{\rho_{NaJ}} \quad (69)$$

Mit den Molmassen der Substanzen  $M_{Co} = 58,94$ ;  $M_{CoJ_2} = 312,76$ ;  $M_{NaJ} = 149,89$  und deren Dichten:  $\rho_{Co} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_{CoJ_2} = 5,68 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_{NaJ} = 3,667 \text{ g.cm}^{-3}$  sowie der Überföhrungs-

zahl der höchsten gemessenen Konzentration ( $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{ml}^{-1}$ )  $T_{\text{Na}} = 0,408$  ergibt sich eine Volumenkorrektur bei dieser Konzentration von ca. 0,012 %.

Diese ist als die größtmögliche Korrektur anzusehen. Sie liegt bei weitem innerhalb der Meßgenauigkeit, und die Korrektur wurde daher bei allen Werten von  $T_{\text{Na}}$  vernachlässigt. Berücksichtigt ist in  $T_{\text{korrr}}$  lediglich die Leitfähigkeitskorrektur.

### 3.3.4 Strahlenschutzmaßnahmen

Bei der Herstellung der radioaktiven  $^{60}\text{CoCl}_2$  Abscheidungslösung sowie bei ihrer Umfüllung in die Meßzelle zur Präparierung der Co-Anode mußte eine Aktivität von 5 mCi gehandhabt werden.

Wegen der starken  $\gamma$ -Strahlung des  $^{60}\text{Co}$  wurden die Umfülloperationen und die Abscheidung hinter einer 5 cm starken Bleiwand vorgenommen.

Die erhaltene Dosisleistung ohne Absorber  $DL_0$  einer als punktförmig angesehenen Strahlungsquelle der Aktivität A, die sich im Abstand r vom Empfänger befindet, erhält man nach der Beziehung:

$$DL_0 = K_v \frac{A}{r^2} \quad (70)$$

$$(K_v^{\text{Co-60}} = 13,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{mCi}} \cdot \frac{r}{h})$$

Für eine Aktivität von 5 mCi im Abstand von 10 cm ergibt sich danach eine Dosisleistung von  $680 \text{ mr} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Die maximal zulässige Dosisleistung beträgt hingegen lediglich  $2,5 \text{ mrem} \cdot \text{h}^{-1}$ , was im vorliegenden Fall we-

gen des KBW-Wertes der  $\gamma$ -Strahlung einem Betrag von  $2,5 \text{ mr.h}^{-1}$  entspricht, da gilt:

$$DL [\text{rem.h}^{-1}] = DL [\text{rad.h}^{-1}] \cdot \text{RBW und}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ rad} \approx 1 \text{ r} .$$

Wie die folgende Rechnung zeigt, ist eine 5 cm starke Bleiabschirmung mehr als ausreichend.

Die Gleichung zur Berechnung der Dosisleistung DL hinter einem Absorber der Dicke d' mit dem Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  sowie dem Flächengewicht d lautet:

$$DL = DL_0 \cdot e^{-\mu d} \cdot B \quad (71)$$

B (engl.: Built up - Factor) = 2

Mit  $DL_0 = 680 \text{ mr.h}^{-1}$ ,  $d = d' \cdot \rho_{\text{Pb}} = 5.11,34 \text{ g cm}^{-2} = 57 \text{ g.cm}^{-2}$  sowie  $\mu = 0,058 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  erhält man im Abstand von 10 cm von der Strahlungsquelle mit dazwischen liegendem Bleiabsorber:  $DL = 45 \text{ mr.h}^{-1}$ .

Die tatsächliche Entfernung betrug jedoch 1 m, und die empfangene Dosisleistung war hier  $0,5 \text{ mr.h}^{-1}$ , 20 % der maximal zulässigen für Ganzkörperbestrahlung.

Da die maximal zulässige Dosisleistung für Hände und Unterarm mit  $30 \text{ mr.h}^{-1}$  um den Faktor 12 über jener für Ganzkörperbestrahlung liegt, könnten sie sich maximal 64 Min. pro Tag im Strahlenfeld von  $680 \text{ mr.h}^{-1}$ , also vor der Bleiabschirmung aufhalten.

Bei den Umfülloperationen betrug die tägliche Aufenthaltsdauer tatsächlich nur ca. 10 Min.

Die im Laufe der eigentlichen Messungen auftretenden Aktivitäten waren so gering, daß besondere Abschirm-

Maßnahmen nicht erforderlich waren.

3.3.5 Die Meßapparatur für die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeiten.

Zur Messung von spezifischen Widerständen bzw. spezifischen Leitfähigkeiten mit Hilfe einer Wechselstrombrückenschaltung wurden folgende Apparateteile verwendet:

1. Geeignete Meßzellen
2. Ein Wechselstromgenerator
3. Eine Wheatstonesche Brückenschaltung bestehend aus:  
zwei Stöpselrheostaten,  
einer Kurbeldekade als Vergleichswiderstand,  
einer Kondensatordekade und  
einem Drehkondensator.
4. Ein Nullindikator zum Abgleich der Brücke
5. Ein Thermostat, in dem die Messungen durchgeführt werden.

Als Meßzellen wurden von Jones und Bollinger<sup>56)</sup> vorgeschlagene Typen benutzt. (Abb.2)

Für die Messungen der verdünnten Lösungen wurde Zelle 1 mit einer Zellkonstanten  $C_1$  von ca.  $0,015 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Konstruktion einer Zelle mit noch kleinerer Zellkonstante war leider nicht möglich. Für höher konzentrierte Lösungen wurde Zelle 2 mit  $C_2 \sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$  benutzt.

Die Zellen wurden aus A.R.-Glas gefertigt und besitzen Platinelektroden und Zuleitungen, die im Schraubstift

einer mit Bitumenharz am Zuleitungsrohr befestigten Klemmbuchse verlötet sind.

Zur Erzeugung des Wechselstroms wurde ein Sinus-Rechteckgenerator (Fa. Heathkit) mit stufenlos regelbarem Frequenzbereich (20 Hz - 1 MHz) und Ausgangsspannungsbereich (0 - 10V) verwendet. Der Sender ist asymmetrisch geerdet, so daß zur Übertragung auf die Brücke ein Transformator (Übertragungsverhältnis 1 : 1) mit symmetrisch geerdeter Sekundärwicklung verwendet werden muß. Um die erzeugte Induktivität zu kompensieren, wurde zwischen Brücke und Oszillograph ein zweiter Transformator geschaltet, der gleichzeitig durch ein Übertragungsverhältnis von 1 : 10 als Verstärker der Y-Ablenkung fungierte.

Die Brücke ist eine solche üblicher Wheatstonescher Bauart, bestehend aus den Vergleichswiderständen  $R_1$  und  $R_2$ , (je ein achtstufiger Stöpselrheostat, Fa. Ruhstrat, Göttingen, 100 - 11000  $\Omega$ ) dem Meßwiderstand  $R_3$  (siebendekadiger Präzisionskurbelwiderstand, Fa. Wolff, Berlin, 0 - 122222,21  $\Omega$ ) und der Vergleichskapazität  $C_1$  (vierstufige Dekade, 80 pF-110 nF.) (Abb.3)

Der zur Zelle parallel geschaltete Drehkondensator  $C_2$  (50 - 180 pF) hat die Aufgabe, die teilweise geringe Kapazität der Zelle so zu vergrößern, daß sie von der Kapazitätsdekade kompensiert werden kann.

Zur Nullindikation beim Abgleich des Ohmschen und induktiven Widerstandes wurde ein Oszillograph (Fa. Hameg, Tech. Labor K. Hartmann KG., Typ: HM 312/2) unter Anwendung der von Czech<sup>57)</sup> beschriebenen Drehzeigermethode benutzt, nach der die Brückenspeisespannung direkt auf die X-Ablenkplatten gegeben werden kann, während die Y-Ablenkplatten im Nullzweig der Brücke liegen.

Solange noch nicht abgegliche Kapazitäten vorhanden sind, erscheinen auf dem Schirm Lissajousche Figuren. Nach erfolgtem Kapazitätsabgleich gehen sie in Geraden über, und diese liegen horizontal, wenn auch der Ohmsche Widerstand abgeglichen, d.h., die Brücke stromlos ist.

Zur Horizontalverstärkung ist ein Vorverstärker nötig, der auch die stufenweise regelbare Vertikalverstärkung verstärkt.

Gemessen wurde bei einem Ablenkfaktor von  $1\text{mV/cm}$  Bild. Die Brücke wurde bei allen Messungen mit Wechselstrom von  $1000\text{ Hz}$  und  $5\text{ V}$  betrieben.

Wegen der beträchtlichen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $1\text{-}2\%/^{\circ}\text{C}$  von Elektrolytlösungen müssen die Messungen in einem Thermostaten durchgeführt werden.

Als Thermostat diente ein doppelwandiges Vinidurgefäß, dessen Frontseite zur besseren Beobachtung des Gefäßinneren aus Plexiglas besteht. Die Gefäßwände von  $0,5\text{ cm}$  Stärke bilden ein Gefäßvolumen von  $23 \times 23 \times 40\text{ cm}^3$ . Zur besseren Wärmeisolierung befindet sich zwischen den Doppelwänden eine  $4,5\text{ cm}$  starke Styroporschicht.

Als Temperiermedium diente ein Paraffinöl (Fa. Merck, Darmstadt, dünnflüssig, Viskosität:  $65\text{ cP}$ ), das seinerseits über eine Cu-Rohrspirale (Durchmesser  $22\text{ cm}$ , Länge  $45\text{ cm}$ , Windungsabstand  $1\text{ cm}$ , Rohrdurchmesser  $0,9\text{ cm}$ , Wandstärke  $0,1\text{ cm}$ ) temperiert wird. Die Kupferschlange wird mit vortemperiertem  $(25,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$  Wasser eines Umlaufthermostaten (Ultrathermostat, Fa. Colora, Typ: NB-DS 820, Temperaturkonstanz  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ ) gespeist. Die Kühlung des Umlaufthermostaten erfolgte mit einem Tauchkühler (Fa. Colora, Typ: TK5). Zur Verhinderung eines

Temperaturgradienten wurde das Paraffinöl mittels eines Flügelrührers kräftig durchgewirbelt. Die Badtemperatur wurde in mittelbarer Nähe der Meßzelle während einer Messung an Hand eines geeichten Thermometers (Fa. Richter und Wiese, Berlin, Temperaturbereich  $23-27^{\circ}\text{C}$ , Genauigkeit  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ ) auf  $(25,000 \pm 0,003^{\circ}\text{C})$  eingestellt.

### 3.3.6 Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

#### 3.3.6.1 Messung der spezifischen Leitfähigkeiten des Lösungsmittels und der Lösungen

Zu Beginn der Messungen wurde zunächst die spezifische Leitfähigkeit des Butanols bestimmt. Dazu wurden die beiden Meßzellen so oft mit reinem Butanol ausgelaut, bis ein innerhalb der Reproduzierbarkeit konstanter Widerstand gemessen wurde. Diese Messung wurde mit jeweils einer neuen Butanolfüllung zur Ermittlung des statistischen Fehlers insgesamt 10 mal durchgeführt. Aus dem Mittelwert  $\bar{R}_0$  und der in einer früheren Arbeit<sup>58)</sup> gefundenen Zellkonstante  $C_1$  kann man die spezifische Leitfähigkeit des wasserfreien Butanols nach Gl. (6) berechnen.

Vor Vermessung der Lösungen wurde die Zelle bis zur Erreichung eines Adsorptionsgleichgewichtes, - erkennbar an einem konstanten R-Wert, - mehrmals neu gefüllt. Fortan wurde der Widerstand mehrerer Füllungen einer Lösung nach Erreichung der Temperaturkonstanz gemessen und aus dem Mittelwert  $\bar{R}_{1g}$  bei Kenntnis der Zellkonstanten die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa_{1g}$  der Lösung berechnet.

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{NaJ}}$  des NaJ selbst erhält man daraus nach Abzug derjenigen des Butanols  $\kappa_0$  und die Äquivalentleitfähigkeit nach Gl. (8).

3.3.6.2

Bestimmung der Zellkonstanten

Nach Abschluß der Messungen wurde die Zellkonstante  $C_2$  der Zelle 2 durch Messung des Widerstandes der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Eichlösung bestimmt.

Die Zellkonstante  $C_1$  der Zelle 1 wurde wegen des geringen Widerstandes der Eichlösung in dieser Zelle aus überlappenden Messungen verschiedener Lösungen (Nr.5-11, Tabelle 2) in beiden Zellen ermittelt.

Vor der Zelleichung wurde Zelle 1 bis zur Erreichung eines konstanten R-Wertes mit Leitfähigkeitswasser ausgelaut. Dann wurde auf genau die gleiche Weise wie im Falle des Butanols ein Widerstandsmittelwert  $\bar{R}_0$  des Leitfähigkeitswassers bestimmt. Schließlich wurden zwei 0,0100000 D Eichlösungen vermessen und ein  $\bar{R}_{lg}$  gebildet. Aus beiden Werten läßt sich unter Verwendung von Gl.(6) die Zellkonstante  $C_2$  erhalten:

$$C = \frac{\kappa_{KCl} \cdot \bar{R}_{lg}}{\left(1 - \frac{\bar{R}_{lg}}{\bar{R}_0}\right)} \quad (72)$$

#### 4 Zusammenstellung der Meßwerte und Diskussion der Ergebnisse.

##### 4.1 Leitfähigkeitsmeßwerte und Ergebnisse

Als Grundlage zur Ermittlung der Leitfähigkeitswerte dienten Widerstandsmessungen folgender Zellfüllungen:

1. Leitfähigkeitswasser
2.  $10^{-2}$  D wässrige KCl-Lösung
3. n - Butanol
4. NaJ in wasserfreiem n-Butanol bei verschiedenen Konzentrationen.

Die gemessenen Werte von 1-3 enthält Tabelle 1, die von 4 Tabelle 2. Die Widerstandswerte der Kurbeldekade  $\bar{R}_3$  und der Zelle  $\bar{R}_x$  sind Mittelwerte, ferner ist noch die Reproduzierbarkeit  $(\frac{\Delta R_x}{R_x})_{rep.}$  der Messungen sowie die Ge-

nauigkeit  $(\frac{\Delta R_x}{R_x})_{acc}$  angeführt.

Aus den entsprechenden Werten von Tabelle 1 ergibt sich nach Gl.(72) die Zellkonstante  $C_2$  von Zelle 2 zu:

$$C_2 = (0,10236 \pm 0,00002) \text{cm}^{-1}$$

Dieser Wert ermöglichte die Berechnung der spezifischen und Äquivalentleitfähigkeiten der butanolischen NaJ-Lösungen aus den experimentellen Daten (Nr. 5-18, Tabelle 2). Aus den erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen 5-11 in Zelle 2 und Widerstandsmessungen derselben Lösungen in Zelle 1 gewinnt man einen Mittelwert der Zellkonstante von Zelle 1 zu:

$$C_1 = (0,013999 \pm 0,000006) \text{cm}^{-1}$$

Mit Hilfe dieser Konstante lassen sich die Leitfähigkeitswerte der Lösungen Nr. 1-4 berechnen. Wie aus dem Phoreogramm (Abb.4) ersichtlich ist, werden die Meßwerte größenordnungsmäßig durch zwei frühere Arbeiten annähernd bestätigt.

Die von Semecenko und Schukurov<sup>16)</sup> erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten sind in etwa um die von den Autoren erreichte Meßgenauigkeit von 1-2% größer als die in dieser Arbeit gefundenen Werte.

Sukhotin und Ryzhkov<sup>17)</sup> machen keine Angaben über die Genauigkeit ihrer Werte, die jedoch in Anbetracht der mangelnden Reproduzierbarkeit der Messungen nicht sehr hoch zu veranschlagen sein dürfte.

Zur Bestimmung des Elektrolytcharakters wurden zunächst die  $\Lambda'_0$ -Werte nach der Methode von Shedlovsky Gl.(42) berechnet (Tab.3). Abb. 5 zeigt jedoch, daß die Auftragung  $\Lambda'_0$  gegen c keine Gerade ergibt. NaJ in n-Butanol ist also kein vollständig dissoziierter Elektrolyt.

Anschließend wurde nach der Methode von Fuoss und Kraus untersucht, ob das Salz in butanolischer Lösung als assoziierter Elektrolyt zu betrachten ist. Die dazu notwendigen Größen des Dissoziationsgrades  $\theta$  und des mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  wurden nach Gl.(53) bzw. Gl.(32) berechnet und sind ebenfalls in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die in der Theorie enthaltenen Konstanten  $\{\alpha\} = 2,1860$ ,  $\{\beta\} = 22,089$  und  $\{A'\} = 4,8618$  werden nach Gl.(36), (37) und (32a) aus den der Literatur<sup>51)</sup> entnommenen stoffspezifischen Größen  $\eta_{\text{But}}^{25} = 0,02589$  Poise und  $\epsilon_{\text{But}}^{25} = 17,45$  berechnet. Für die allgemeinen Naturkonstanten  $N_{1,k}$  und  $e_0$  wurden folgende Werte in Rechnung gesetzt:

$$N_1 = (6,02295 \pm 0,00007) \cdot 10^{23} \text{Mol}^{-1}$$

$$k = (1,3804 \pm 0,0002) \cdot 10^{-16} \text{erg.} (^{\circ}\text{K})^{-1}$$

$$e_0 = (4,8030 \pm 0,0002) \cdot 10^{-10} \text{e.s.E}$$

Tabelle 3 enthält außerdem noch einige durch unmittelbare Lösung der Gleichung dritten Grades Gl.(50) berechnete Werte von  $\Theta$  sowie die sich daraus ergebenden Daten  $F(z)$  und  $f_{\pm}$  für einen Bereich, wo  $F(z)$  nicht mehr tabelliert ist.

Aus der Extrapolation des linearen Teils der Auftragung  $\frac{F(z)}{\Lambda}$  gegen  $\frac{\Lambda^2 + c}{F(z)}$  (Abb.6) gemäß Gl.(55) wurde mittels

einer Ausgleichsrechnung ohne Berücksichtigung von Gewichten die Äquivalentleitfähigkeit des NaJ in butanolischer Lösung bei unendlicher Verdünnung zu

$$\Lambda_0^{\text{NaJ}} = (16,97 \pm 0,01) \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}$$

ermittelt. Dieser Wert wurde nach dreimaliger Iteration erhalten, wobei zunächst als grobe Näherung der aus dem Phoreogramm (Abb.4) erhaltene Extrapolationswert verwendet wurde.

Sukhotin und Ryzhkov<sup>17)</sup> erhielten  $15,8 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}$  für  $\Lambda_0^{\text{NaJ}}$  aus kombinierten Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen über das Walden-Produkt.

Schkodin et alii<sup>18)</sup> geben einen ebenfalls nach dem Fuoss-Kraus-Verfahren erhaltenen Wert von  $16,5 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}$  an, den die Autoren allerdings aus Leitfähigkeitsdaten erhielten, die sich von denen in dieser Arbeit erzielten um ca. 20% unterscheiden (vergl. Abb.4). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß der von den Autoren angegebene  $\Lambda_0$ -Wert kleiner ist als die Äquivalentleitfähigkeit bei der größten von ihnen untersuchten Verdünnung ( $c = 1,555 \cdot 10^{-4} \text{val}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Die Ausgleichsrechnung liefert aus dem Anstieg der Funktion  $\frac{F(z)}{\Lambda} = f \left( \frac{\Lambda \cdot f^2 \pm c}{F(z)} \right)$  gemäß Gl.(55) die thermodynamische Dissoziationskonstante  $K_D^{\text{NaJ}}$  des NaJ in wasserfreier butanolischer Lösung zu:

$$K_D^{\text{NaJ}} = (1,796 \pm 0,001) \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Dieser Wert entspricht einer Assoziationskonstante  $K_A^{\text{NaJ}} = \frac{1}{K_D^{\text{NaJ}}}$  des NaJ von:

$$K_A^{\text{NaJ}} = (5,568 \pm 0,003) 10^2 \text{ l.mol}^{-1}.$$

#### 4.2. Meßwerte und Meßergebnisse aus den Überführungsmessungen.

Alle wichtigen Meßgrößen zur Ermittlung der Überführungszahlen sowie ihre relativen Fehler sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Als Stromstärke ist ein zeitlicher Mittelwert angegeben.

Da die jeweiligen Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen nicht mit denselben Lösungen sondern nur mit solchen ähnlicher Konzentration durchgeführt worden waren, mußten zur Berechnung der Leitfähigkeitskorrektur und zur Ermittlung der Komponentenleitfähigkeit des Na die Äquivalentleitfähigkeiten für die entsprechenden Konzentrationen aus dem  $\Lambda/\sqrt{c}$ -Diagramm interpoliert werden. Mit Hilfe von Gl.(18) wurde die Komponentenüberführungszahl der Jodkomponente und daraus deren Komponentenleitfähigkeit ermittelt (s.Abb.7). (Die mit x gekennzeichneten Punkte sind aus der Extrapolationsgeraden der Longworth-Funktion entnommen).

Wie gezeigt werden konnte, verhält sich NaJ in butanolischer Lösung wie ein assoziierter Elektrolyt. Demzufolge ist eine lineare Extrapolation der Funktion  $T_{\text{Na}} = f(\sqrt{c})$

im Einklang mit der DHQ-Theorie nicht möglich. Jedoch bieten sowohl die Longworth-Funktion Gl.(66) und die sogenannte modifizierte Longworth-Funktion Gl.(67) (vergl. 2.2.3.2) eine ausgezeichnete Möglichkeit auf  $t_{Na}^0 = t_{Na+}^0$  bei unendlicher Verdünnung zu extrapolieren. Beide Funktionen sind in Abb. 8 dargestellt. Die zur Berechnung der Größen  $t_L^{Na+}$  und  $t_L^{*Na+}$  nach Gl.(66) und (67) notwendigen Werte von  $\Theta$  können durch Lösung von Gl.(50) aus dem Wertetripel  $\Lambda_0$ ,  $\Lambda$  und  $A$  berechnet werden oder sind durch Interpolation aus dem  $\Theta = f(c)$ -Diagramm (Abb.9) zugänglich.

Bei beiden Kurven liegen jeweils alle Punkte unterhalb  $c = 5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{val.l}^{-1}$  auf einer Geraden, deren Extrapolation auf  $c = 0$  denselben Wert für  $t_0^{Na} = t_0^{Na+}$  von 0,4248 liefert. Je kleiner die  $D_k$  des Lösungsmittels ist, je stärker die Ionenassoziation des Elektrolyten ist, umso notwendiger ist es also, die Messungen in einem Bereich geringerer Konzentrationen durchzuführen.

Dieser Notwendigkeit ist in der Literatur bisher nicht genügend Rechnung getragen worden, was in der Tatsache begründet ist, daß Meßverfahren zur Messung geringer Konzentrationen bisher nicht zur Verfügung standen.

Allerdings sind zum geradlinigen Verlauf der Kurven in Abb. 8 noch folgende kritische Anmerkungen zu machen. In den Bestimmungsgleichungen (66) und (67) für  $t_L^{Na+}$  und  $t_L^{*Na+}$  wurden statt der nicht zugänglichen Hittorfschen Überführungszahlen die Komponentengrößen berücksichtigt.

Ferner entstammen die eingesetzten  $\Theta$ -Werte nicht direkten Messungen, sondern wurden der Fuoss-Kraus-Analyse entnommen, die aber gerade bis zu Konzentrationen unterhalb ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  n korrekte Werte liefert (vergl. Abb.6). Das ist jedoch die gefundene Konzentrationsgrenze, unterhalb derer die geforderten Geradengleichungen für  $t_L^{Na+}$  und

$t_L^{Na^+}$  erfüllt sind.

Bei Anwendung der Longworth-Funktion für vollständig dissoziierte Elektrolyte würden diese Einwände gegenstandslos, denn die Gleichheit der Hittorfschen- und der Komponentenüberführungszahl wird vorausgesetzt.

Wie aus (Abb. 10) ersichtlich ist, liegen die Punkte bei fast allen gemessenen Konzentrationen auf einer Geraden (Kurve 1), deren Extrapolation allerdings einen verschiedenen  $T_O^+$ -Wert liefert, als wenn man wie oben die Punkte der sechs tiefsten gemessenen Konzentrationen geradlinig verbindet, (Kurve 2) und dann extrapoliert.

In diesem Fall erhält man fast denselben Wert wie im Fall der Funktionen (66) und (67).

Darüber hinaus läßt sich durch die Punkte der höheren Konzentrationen ebenfalls eine Gerade legen (Kurve 3), die wiederum einen verschiedenen Anstieg besitzt.

Die Erfüllung der Geradengleichung (61) für einen assoziierten Elektrolyten, die im Rahmen der Meßgenauigkeit bei Kurve 1 gegeben ist, muß doch wohl eher, wie an anderer Stelle schon erwähnt wurde, der Tatsache zugeschrieben werden, daß die Longworth-Funktion zu unempfindlich ist, als daß darin eine Bestätigung der Theorie zu sehen wäre.

Die schon in Kap. 2.2.3.1 angebrachten Vorbehalte dieser Funktion gegenüber scheinen durch die Messungen am System NaJ/Butanol bestätigt zu werden. Auf ihre Anwendung für assoziierte Elektrolyte sollte daher verzichtet werden. Es erscheint trotz der oben gemachten Einwände daher gerechtfertigt, die Funktionen (66) und (67) zur Extrapolation auf  $t_O^+ = T_O^+$  zu verwenden.

Tabelle 4 zeigt die Angaben, die den Abb. 8 und 10 zu Grunde liegen.

Auf der Grundlage des extrapolierten Wertes

$$t_{\text{O}}^{\text{Na}} = 0,4248$$

erhält man gemäß Gl.(18) den entsprechenden Wert für die Jodkomponente zu:

$$t_{\text{O}}^{\text{J}} = 0,5752$$

Daraus ergeben sich in Kombination mit der Äquivalentleitfähigkeit des NaJ bei unendlicher Verdünnung und in Übereinstimmung mit der Kohlrauschen Beziehung von der unabhängigen Ionenwanderung  $\Sigma \lambda_{\text{j}}^{\circ} = \Lambda_{\text{O}}$  die Komponenten- bzw. die Einzelionenleitfähigkeiten des  $\text{Na}^{+}$  und des  $\text{J}^{-}$  in wasserfreier butanolischer Lösung bei 25°C zu:

$$\lambda_{\text{Na}^{+}}^{\circ} = \lambda_{\text{Na}}^{\circ} = 7,21 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}$$

und

$$\lambda_{\text{J}^{-}}^{\circ} = \lambda_{\text{J}}^{\circ} = 9,76 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}.$$

In zwei anderen Arbeiten wurden für die Einzelionenleitfähigkeit des  $\text{J}^{-}$  die Werte:

$$\lambda_{\text{J}^{-}}^{\circ} = 9,52 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1} \quad \text{bzw.}$$

$$\lambda_{\text{J}^{-}}^{\circ} = 9,66 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1} \quad \text{erhalten.}$$

Der erste Wert<sup>59)</sup> wurde an Hand des Systems KJ/Butanol durch Bestimmung der Komponentenüberführungszahl des K und aus Leitfähigkeitsmessungen gewonnen.

Der zweite Wert<sup>60)</sup> entstammt der Kombination von Leitfähigkeitsdaten aus der Literatur und der gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl der Tetrabutylammoniumkomponente. In Anbetracht der Meßgenauigkeit, die sowohl in vorliegender, als auch in den zitierten Arbeiten<sup>59,60)</sup> erreicht wurde, wäre allerdings eine bessere Übereinstimmung des erhaltenen  $\lambda_{\text{J}^{-}}^{\circ}$  -wertes zu erwarten. Leider übertreffen die systematischen Fehler offensichtlich die bei einer Fehlerbetrachtung berücksichtigten zufälligen Fehler um eine Zehnerpotenz.

Aus den erhaltenen Einzelionenleitfähigkeiten ergeben sich die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung zu:

$$u_{\text{Na}}^{\circ} = u_{\text{Na}^{+}}^{\circ} = 7,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$u_{\text{J}}^{\circ} = u_{\text{J}^{-}}^{\circ} = 10,12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

#### 4.3 Berechnung der Solvatationszahlen

Die erhaltenen Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_{\text{Na}^{+}}^{\circ}$  und  $\lambda_{\text{J}^{-}}^{\circ}$  ermöglichen nach der in Kap. 2.1.5.1 erläuterten Methode die näherungsweise Berechnung eines statistischen Wertes der Solvatationszahl des  $\text{Na}^{+}$  und des  $\text{J}^{-}$  in butanolischen Lösungen von NaJ.

Mit den zitierten Werten für die Elementarladung  $e_0$  und für die Viskosität lassen sich dann nach Gl. (11a) die Stokesschen Radien  $r_j$  der wandernden Teilchen erhalten. (s. Tabelle unten)

| Ion             | $\frac{r_j}{\text{\AA}}$ | $\frac{r_j^{\text{korr}}}{\text{\AA}}$ | $\frac{r_{\text{krist}}}{\text{\AA}}$ | $\frac{V_n}{\text{\AA}^3}$ | $n_j$ |
|-----------------|--------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------|
| $\text{Na}^{+}$ | 4,39                     | 4,78                                   | 0,95                                  | 454,9                      | 3     |
| $\text{J}^{-}$  | 3,24                     | 4,24                                   | 2,16                                  | 229,9                      | 1-2   |

$r_j^{\text{korr}}$  wurde aus der Korrekturfunktion von Robinson und Stokes entnommen<sup>6)</sup>, wobei vorausgesetzt werden soll, daß diese Korrektur auch für das System NaJ/Butanol gilt.

Als Radien der nackten nicht solvatisierten Ionen wurden die von Pauling<sup>61)</sup> angegebenen Werte verwendet.

Mit  $M = 74,12 \text{ g.Mol}^{-1}$  für das Molekulargewicht des Butanols und mit  $\rho_0 = 0,8056 \text{ g.ml}^{-3}$  für seine Dichte ergibt sich das Molvolumen zu  $91,99 \text{ cm}^3.\text{Mol}^{-1}$  und der Radius  $r_0$  der Lösungsmittelteilchen zu  $r_0 = 1,54 \text{ \AA}$ . Nach Gl.(30) erhält man bei angenommener Kugelsymmetrie das Solvatationsvolumen  $V_n$ , aus dem man die Solvatationszahlen des Kations  $n_{\text{Na}^+}$  und des Anions  $n_{\text{J}^-}$  berechnet zu:

$$n_{\text{Na}^+} = 3,0$$

$$n_{\text{J}^-} = 1,8$$

#### 4.4 Fehlerbetrachtung

##### 4.4.1 Fehler der Überführungszahlen

In Tabelle 4 sind außer den Meßgrößen auch deren Fehler aufgeführt. Da diese bei den angeführten Konzentrationen nicht immer gleich sind, ist auch die Genauigkeit der erhaltenen Überführungszahlen unterschiedlich. Die Genauigkeit wurde nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt. Dabei fallen der Zeitfehler und die Stromschwankung besonders stark ins Gewicht. Sie sind außerdem, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, verschieden, im Gegensatz zu den Fehlern der Konzentration, des Volumens und der Faradayschen-Zahl, die sich auf die Genauigkeit des Meßergebnisses kaum auswirken. Der Volumenfehler hängt von der Länge der beobachteten Wanderungsstrecke ab und wurde bei einer 10 cm langen Wanderungsstrecke zu 0,02 % bestimmt.<sup>54)</sup> Der Fehler der Faradayschen-Zahl wurde mit 0,01 % angesetzt.

Um Aufschluß über die Genauigkeit der korrigierten Überführungszahlen zu erhalten, muß zusätzlich noch der

Fehler der Leitfähigkeitskorrektur L berücksichtigt werden. Er läßt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{\Delta L}{L} = \pm \sqrt{\frac{\left(\frac{\Delta \kappa_0}{\kappa_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \kappa_{lg}}{\kappa_{lg}}\right)^2}{\left(\frac{\kappa_{lg}}{\kappa_0} - 1\right)^2}}$$

$$L(\kappa_0, \kappa_{lg}) = \frac{1}{\left(1 - \frac{\kappa_0}{\kappa_{lg}}\right)} \quad (\text{vergl. Gl. 25})$$

Der relative Fehler der Überföhrungszahl  $T_{\text{korr}}$  ergibt sich dann zu:

$$\left(\frac{\Delta T_{\text{korr}}}{T_{\text{korr}}}\right)_{\text{acc}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta T_{\text{obs}}}{T_{\text{obs}}}\right)_{\text{acc}}^2 + \frac{\left(\frac{\Delta \kappa_0}{\kappa_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \kappa_{lg}}{\kappa_{lg}}\right)^2}{\left(\frac{\kappa_{lg}}{\kappa_0} - 1\right)^2}}$$

Wegen der Dauer und der Vielzahl der bei einigen Konzentrationen durchgeföhrten Messungen und wegen der schnellen zeitlichen Änderung der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa_0$  des Butanols, die sich besonders bei sehr reinem Lösungsmittel störend bemerkbar macht, wird  $\Delta \kappa_0$  im Gegensatz zu dem in Tabelle 1 aufgeföhrten Wert mit  $\pm 5 \cdot 10^{-9} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  relativ hoch angesetzt.

#### 4.4.2 Fehler der Leitfähigkeitsmessungen

Um Aussagen über die Genauigkeit der Leitfähigkeitsmessungen machen zu können, müssen die Fehler der zusammengesetzten Größen  $\kappa$  und  $\Lambda$  aus denjenigen der direkt zugänglichen Meßgrößen von  $c$  und  $R$  sowie der Zellkonstanten nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelt werden.

Die Genauigkeit der Konzentration wurde bereits in Kap. 3.3.1 diskutiert. Die Einzelwiderstände  $R_1, R_2$  und besonders  $R_3$  setzen sich additiv aus Dekadenwerten  $R_1$  zusammen, deren Fehler dem Eichzertifikat der Präzisionswiderstände entnommen wurden. Der Absolutfehler eines Widerstandswertes  $\Delta R$  ist also gegeben durch die Beziehung:

$$\Delta R = \pm \sqrt{\sum_1 (\Delta R_1)^2}$$

In den meisten Fällen genügt es, wenn man die beiden Dekaden mit dem größten  $R_1$ -Wert in Rechnung setzt.

Den Fehler der Zellkonstante der Zelle 2 erhält man nach der Beziehung:

$$\frac{\Delta C}{C} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta \kappa_{1g}}{\kappa_{1g}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \bar{R}_{1g}}{\bar{R}_{1g}}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{\bar{R}_{1g}}{R_o}\right) + \left(\frac{\Delta R_o}{R_o}\right)^2 \left(1 - \frac{R_o}{\bar{R}_{1g}}\right)^2}$$

Da  $\frac{\bar{R}_{1g}}{R_o} \ll 1$  bzw.  $\frac{R_o}{\bar{R}_{1g}} \gg 1$  ist, ergibt sich der Aus-

druck:

$$\frac{\Delta C}{C} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta \kappa_{1g}}{\kappa_{1g}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \bar{R}_{1g}}{\bar{R}_{1g}}\right)^2}$$

Er wurde durch Einsetzen der entsprechenden Daten zu 0,02 % ermittelt.

Die Zellkonstante von Zelle 1 wurde aus den in Zelle 2 erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen 5 - 11 (Tab.2) nach der Beziehung  $C_1 = \kappa_{1g} \cdot \bar{R}_{1g}$  mit einer Reproduzierbarkeit von  $\left(\frac{\Delta C_1}{C_1}\right)_{\text{rep}} = \pm 0,02 \%$  bestimmt.

Als Genauigkeit der Zellkonstante von Zelle 1 wurde derjenige Fehler angenommen, der sich von Lösung 11 ableitet, da hier die Einzelfehler der spezifischen Leitfähigkeit und des Widerstandes die größten Werte einnehmen.

Der relativ große Wert von  $\Delta k_{lg}$ , besonders bei verdünnten Lösungen, resultiert aus der Tatsache, daß infolge der Differenzbildung bei der Berechnung von  $k_{NaJ}$  ( $k_{NaJ} = k_{lg} - k_o$ ) das große  $\Delta k_o$  direkt eingeht.

Die Genauigkeit der Äquivalentleitfähigkeit wird lediglich noch durch den relativ geringen Fehler der Konzentration beeinträchtigt.

Auf eine Fehlerbetrachtung der Solvatationszahlen kann verzichtet werden, da es sich ohnehin nur um eine Abschätzung handelt.

Die vorliegende Arbeit hatte die Bestimmung der Einzelionenleitfähigkeit des  $\text{Na}^+$  und des  $\text{J}^-$  sowie ihrer Solvatationszahlen in wasserfreiem n-Butanol aus kombinierten Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen bei  $25^\circ\text{C}$  zum Ziel.

Die Messung der Überführungszahlen wurde nach einer speziell entwickelten Methodik nach dem autogenen Grenzflächenverfahren mit  $\text{CoJ}_2$  als Indikator durchgeführt. Die Indikation der Grenzschicht erfolgte sowohl auf optischem Wege als auch nach dem Radioisotopenverfahren. Die Äquivalentleitfähigkeiten im Konzentrationsbereich  $2 \cdot 10^{-5} \text{ val.l}^{-1} < c < 10^{-1} \text{ val.l}^{-1}$  wurden aus den spezifischen Widerständen der Lösungen, die mittels einer Wechselstrombrücke gemessen wurden, ermittelt.

Die Auswertung der erhaltenen Daten nach dem Verfahren von Fuoss-Kraus ergab den assoziierten Elektrolytcharakter von  $\text{NaJ}$  in wasserfreiem n-Butanol mit der thermodynamischen Dissoziationskonstante

$$K_D^{25} = (1,796 \pm 0,001) \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

Daraus resultiert eine Assoziationskonstante von:

$$K_A^{25} = (5,568 \pm 0,003) \cdot 10^2 \text{ l.mol}^{-1}.$$

Die Extrapolation der Fuoss-Kraus-Funktion bei unendlicher Verdünnung ergab für die Äquivalentleitfähigkeit einen Wert von:

$$\Lambda_0 = (16,97 \pm 0,01) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}.$$

Die Überführungsmeßdaten wurden mittels der modifizierten und originalen Longworth-Funktion auf unendliche

Verdünnung extrapoliert und folgender Wert erhalten:

$$t_{\text{Na}}^{\circ} = t_{\text{Na}^{+}}^{\circ} = 0,4248 \pm 0,0005 .$$

Dabei wurden statt der geforderten Hittorfschen Überführungszahlen die Komponentengrößen in Rechnung gesetzt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Messungen bei umso geringeren Konzentrationen durchgeführt werden müssen, je niedriger die Dk des Lösungsmittels ist. Dieser Tatsache wird in der Literatur in ungenügender Weise Rechnung getragen.

Die Unempfindlichkeit der Longworth-Funktion für die Komponentenüberführungszahl an Hand der Na-Komponente wurde nachgewiesen und diskutiert.

Die Überführungszahl des Jodids in wasserfreiem Butanol bei 25°C und unendlicher Verdünnung ergibt sich zu:

$$t_{\text{J}}^{\circ} = t_{\text{J}^{-}}^{\circ} = 0,5752 \pm 0,0005 .$$

Aus den Überführungszahlen wurden mit Hilfe der interpolierten Äquivalentleitfähigkeiten die Leitfähigkeiten der Na- und J-Komponenten berechnet.

Die Einzelionenleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung ergeben folgende Werte:

$$\lambda_{\text{Na}^{+}}^{\circ} = (7,21 \pm 0,01) \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \Omega^{-1}$$

$$\lambda_{\text{J}^{-}}^{\circ} = (9,76 \pm 0,01) \text{ cm}^2 \text{ val}^{-1} \Omega^{-1} .$$

Daraus wurden die Beweglichkeiten des  $\text{Na}^+$  und des  $\text{J}^-$  berechnet zu:

$$u_{\text{Na}}^0 = u_{\text{Na}^+}^0 = 7,48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$u_{\text{J}}^0 = u_{\text{J}^-}^0 = 10,12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} .$$

Aus den Einzelionenleitfähigkeiten lassen sich die Solvatationszahlen des  $\text{Na}^+$  und des  $\text{J}^-$  in wasserfreiem Butanol nach Anbringung der Korrektur von Robinson und Stokes mittels der Methode von Ulich angeben:

$$n_{\text{Na}}^+ = 3$$

$$n_{\text{J}^-} = 1-2 .$$

Tabelle 1

| Zelle | Füllung                | $\frac{R_1}{\Omega}$ | $\frac{R_2}{\Omega}$ | $\frac{\bar{R}_3}{\Omega}$ | $\frac{\bar{R}_x}{\Omega}$ | $\frac{(\frac{\Delta R_x}{R_x})_{acc}}{\%}$ | $\frac{(\frac{\Delta R_x}{R_x})_{rep}}{\%}$ | $\frac{k}{\Omega^{-1} cm^{-1}}$ | $\frac{\Delta k}{k\%}$ |
|-------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1     | Butanol                | 5000                 | 10000                | 98400                      | 196800                     | 0,02                                        | 1                                           | $7,11 \cdot 10^{-8}$            | 1                      |
| 2     | "                      | 800,0                | 10000                | 109600                     | 1370000                    | 0,02                                        | 2                                           | $7,5 \cdot 10^{-8}$             | 2                      |
| 2     | H <sub>2</sub> O       | 10000                | 10000                | 69700                      | 69700                      | 0,02                                        | 2                                           | $1,47 \cdot 10^{-6}$            | 2                      |
| 2     | 10 <sup>-2</sup> D KCl | 100,00               | 100,00               | 72,59                      | 72,59                      | 0,02                                        | 0,01                                        | $1,4114_5 \cdot 10^{-3}$        | 0,02                   |

$$\frac{\Delta R_1}{R_1} = \frac{\Delta R_2}{R_2} = 0,01 \%$$

$$\left(\frac{\Delta R_3}{R_3}\right)_{acc} = \left(\frac{\Delta R_x}{R_x}\right)_{acc}$$

$$\left(\frac{\Delta R_3}{R_3}\right)_{rep} = \left(\frac{\Delta R_x}{R_x}\right)_{rep}$$

T a b e l l e 2

| Lösg. | Zelle | $\frac{c \cdot 10^5}{val.1^{-1}}$ | $\frac{\Delta c}{c \%}$ | $\frac{R_1 = R_2}{\Omega}$ | $\frac{\bar{R}_3 = \bar{R}_x}{\Omega}$ | $\frac{\Delta R_x}{R_x} \text{rep}$<br>% | $\left(\frac{\Delta R_x}{R_x}\right)_{acc}$<br>% |
|-------|-------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1     | 1     | 1,9916                            | 0,02                    | 10000                      | 3490                                   | 0,2                                      | 0,02                                             |
| 2     | 1     | 3,9884                            | 0,02                    | 10000                      | 19403                                  | 0,04                                     | 0,02                                             |
| 3     | 1     | 7,967                             | 0,02                    | 10000                      | 10601                                  | 0,03                                     | 0,02                                             |
| 4     | 1     | 13,942                            | 0,02                    | 6000,0                     | 6417                                   | 0,02                                     | 0,02                                             |
| 5     | 2     | 23,900                            | 0,02                    | 10000                      | 28959                                  | 0,02                                     | 0,02                                             |
| 6     | 2     | 40,858                            | 0,02                    | 10000                      | 18102                                  | 0,01                                     | 0,02                                             |
| 7     | 2     | 58,92                             | 0,02                    | 10000                      | 13348                                  | 0,03                                     | 0,02                                             |
| 8     | 2     | 88,280                            | 0,01                    | 10000                      | 9487                                   | 0,02                                     | 0,02                                             |
| 9     | 2     | 121,61                            | 0,01                    | 7000,0                     | 7334                                   | 0,04                                     | 0,02                                             |
| 10    | 2     | 170,65                            | 0,01                    | 6000,0                     | 5614                                   | 0,02                                     | 0,02                                             |
| 11    | 2     | 284,47                            | 0,01                    | 4000,0                     | 3783,6                                 | 0,005                                    | 0,02                                             |
| 12    | 2     | 455,38                            | 0,01                    | 3000,0                     | 2652,8                                 | 0,02                                     | 0,02                                             |
| 13    | 2     | 616,2                             | 0,02                    | 2000,0                     | 2108,0                                 | 0,01                                     | 0,02                                             |
| 14    | 2     | 837,00                            | 0,01                    | 2000,0                     | 1699,3                                 | 0,01                                     | 0,02                                             |
| 15    | 2     | 1321,2                            | 0,01                    | 1000,0                     | 1217,10                                | 0,001                                    | 0,02                                             |
| 16    | 2     | 2844,7                            | 0,01                    | 1000,0                     | 685,0                                  | 0,04                                     | 0,02                                             |
| 17    | 2     | 4678,6                            | 0,01                    | 500,00                     |                                        |                                          | 0,03                                             |
| 18    | 2     | 9264                              | 0,01                    | 300,00                     | 265,240                                | 0,001                                    | 0,03                                             |

T a b e l l e 2 Fortsetzung

| $\frac{\sqrt{c} \cdot 10^3}{\text{val}^{\frac{1}{2}} \cdot l^{\frac{-1}{2}}}$ | $\frac{\kappa_{\text{NaJ}} \cdot 10^7}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$ | $\frac{\Delta \kappa_{\text{NaJ}}}{\kappa_{\text{NaJ}} \%}$ | $\frac{\Lambda_{\text{NaJ}}}{\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}}$ | $\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda \%}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 4,463                                                                         | 3,299                                                               | 0,2                                                         | 16,56                                                                              | 0,2                                 |
| 6,312                                                                         | 6,467                                                               | 0,1                                                         | 16,24                                                                              | 0,1                                 |
| 8,926                                                                         | 12,494                                                              | 0,07                                                        | 15,68                                                                              | 0,07                                |
| 11,807                                                                        | 21,102                                                              | 0,05                                                        | 15,13                                                                              | 0,06                                |
| 15,460                                                                        | 34,60                                                               | 0,05                                                        | 14,48                                                                              | 0,05                                |
| 20,213                                                                        | 55,80                                                               | 0,03                                                        | 13,657                                                                             | 0,04                                |
| 24,273                                                                        | 75,94                                                               | 0,03                                                        | 12,888                                                                             | 0,04                                |
| 29,707                                                                        | 107,15                                                              | 0,03                                                        | 12,138                                                                             | 0,04                                |
| 34,87                                                                         | 138,67                                                              | 0,04                                                        | 11,433                                                                             | 0,04                                |
| 41,31                                                                         | 181,58                                                              | 0,03                                                        | 10,640                                                                             | 0,04                                |
| 53,34                                                                         | 269,8                                                               | 0,03                                                        | 9,484                                                                              | 0,04                                |
| 67,48                                                                         | 385,1                                                               | 0,03                                                        | 8,457                                                                              | 0,04                                |
| 78,50                                                                         | 484,7                                                               | 0,03                                                        | 7,866                                                                              | 0,04                                |
| 91,49                                                                         | 601,6                                                               | 0,03                                                        | 7,188                                                                              | 0,04                                |
| 114,94                                                                        | 840,3                                                               | 0,03                                                        | 6,360                                                                              | 0,04                                |
| 168,66                                                                        | 1493,4                                                              | 0,04                                                        | 5,250                                                                              | 0,04                                |
| 216,30                                                                        | 2192                                                                | 0,03                                                        | 4,686                                                                              | 0,04                                |
| 304,36                                                                        | 3858                                                                | 0,03                                                        | 4,165                                                                              | 0,04                                |

T a b e l l e 3

| Lsg      | $F(z)$  | $\Theta$ | $f_{\pm}$ | $F(z) \cdot 10^2$ | $\frac{\Lambda \cdot f_{\pm} \cdot e}{F(z)} \cdot 10^4$ | $\Lambda'_0$ |
|----------|---------|----------|-----------|-------------------|---------------------------------------------------------|--------------|
| 1        | 0,97865 | 0,99713  | 0,95133   | 5,9097            | 3,0500                                                  | 16,92        |
| 2        | 0,96997 | 0,98661  | 0,93222   | 5,9727            | 5,797                                                   | 16,75        |
| 3        | 0,95802 | 0,96447  | 0,90652   | 6,1078            | 10,715                                                  | 16,39        |
| 4        | 0,94508 | 0,94338  | 0,87950   | 6,246             | 17,264                                                  | 16,07        |
| 5        | 0,92903 | 0,91845  | 0,84717   | 6,4160            | 26,735                                                  | 15,69        |
| 6        | 0,90900 | 0,88534  | 0,80822   | 6,656             | 40,098                                                  | 15,22        |
| 7        | 0,89278 | 0,85067  | 0,77830   | 6,927             | 51,523                                                  | 14,74        |
| 8        | 0,86909 | 0,82300  | 0,73952   | 7,160             | 67,429                                                  | 14,38        |
| 9        | 0,85143 | 0,79128  | 0,70662   | 7,447             | 81,537                                                  | 14,04        |
| 10       | 0,83993 | 0,74648  | 0,67063   | 7,894             | 97,223                                                  | 13,70        |
| 11       | 0,78434 | 0,71253  | 0,60410   | 8,270             | 125,528                                                 | 13,40        |
| x)<br>12 | 0,7336  | 0,6794   | 0,5356    | 8,674             | 151,10                                                  | 13,42        |
| x)<br>13 | 0,6923  | 0,6794   | 0,4872    | 8,801             | 166,18                                                  | 13,68        |
| x)<br>14 | 0,6952  | 0,6566   | 0,4361    | 8,976             | 177,33                                                  | 14,04        |
| x)<br>15 | 0,5423  | 0,6912   | 0,3877    | 8,527             | 600,73                                                  | 15,28        |

x) Durch Lösung von Gl.(50) berechnete Werte.

T a b e l l e 4

| Exp.<br>Nr.       | $\frac{q \cdot 10^2}{val. l^{-1}}$ | $\frac{I}{\mu A}$ | $\frac{\Delta I}{I \%}$ | $\frac{t}{sec}$ | $\frac{\Delta t}{t \%}$ | $\frac{l}{cm}$ | $\frac{\Delta l}{1 \%}$ |
|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| 1                 | 1,9919                             | 99,38             | 0,03                    | 89438           | 0,03                    | 15,000         | 0,007                   |
| 2                 | "                                  | 89,91             | 0,03                    | 93554           | 0,03                    | 14,200         | 0,007                   |
| 3                 | 1,3539                             | 59,95             | 0,04                    | 26658           | 0,07                    | 4,000          | 0,03                    |
| 4                 | "                                  | 59,95             | 0,1                     | 112722          | 0,03                    | 10,950         | 0,01                    |
| 5                 | 0,9883                             | 59,97             | 0,05                    | 73280           | 0,05                    | 15,100         | 0,007                   |
| 6                 | "                                  | 49,92             | 0,06                    | 96125           | 0,04                    | 16,500         | 0,006                   |
| 7                 | 0,7844                             | 39,90             | 0,1                     | 92208           | 0,03                    | 16,000         | 0,006                   |
| 8                 | "                                  | 32,86             | 0,1                     | 102138          | 0,03                    | 14,600         | 0,007                   |
| 9                 | 0,4933                             | 29,97             | 0,04                    | 67104           | 0,04                    | 14,000         | 0,007                   |
| 10                | "                                  | 32,91             | 0,05                    | 61078           | 0,04                    | 14,000         | 0,007                   |
| 11.1              | 0,29824                            | 17,973            | 0,05                    | 49155           | 0,05                    | 10,200         | 0,07                    |
| 11.2 <sup>x</sup> | "                                  | 17,973            | 0,05                    | 65076           | 0,04                    | 13,500         | 0,008                   |
| 12                | "                                  | 17,986            | 0,05                    | 84293           | 0,03                    | 17,500         | 0,006                   |
| 13                | "                                  | 19,97             | 0,05                    | 83672           | 0,03                    | 19,300         | 0,005                   |
| 14                | "                                  | 17,99             | 0,06                    | 77124           | 0,04                    | 16,000         | 0,006                   |
| 15                | "                                  | 19,99             | 0,1                     | 77896           | 0,04                    | 18,000         | 0,005                   |
| 16                | 0,19520                            | 12,99             | 0,1                     | 81000           | 0,04                    | 18,600         | 0,005                   |
| 17                | "                                  | 13,99             | 0,1                     | 68742           | 0,03                    | 17,000         | 0,006                   |
| 18.1              | 0,20845                            | 13,96             | 0,2                     | 45462           | 0,06                    | 10,500         | 0,01                    |
| 18.2 <sup>x</sup> | "                                  | 13,96             | 0,2                     | 34354           | 0,07                    | 6,808          | 0,02                    |
| 19                | "                                  | 13,99             | 0,1                     | 45638           | 0,06                    | 10,500         | 0,01                    |
| 20                | "                                  | 14,85             | 0,1                     | 48774           | 0,06                    | 12,000         | 0,01                    |
| 21.1              | 0,09804                            | 7,919             | 0,09                    | 30402           | 0,07                    | 8,500          | 0,01                    |
| 21.2 <sup>x</sup> | "                                  | 7,919             | 0,09                    | 28195           | 0,07                    | 7,915          | 0,01                    |
| 22                | "                                  | 8,949             | 0,1                     | 39636           | 0,06                    | 12,500         | 0,01                    |
| 23                | 0,07018                            | 6,895             | 0,05                    |                 |                         |                |                         |
| 24                | "                                  | 7,41              | 0,2                     |                 |                         |                |                         |
| 25                | "                                  | 7,972             | 0,08                    |                 |                         |                |                         |
| 26                | "                                  | 7,50              | 0,2                     |                 |                         |                |                         |
| 27                | "                                  | 7,973             | 0,1                     |                 |                         |                |                         |
| 28                | "                                  | 7,97              | 0,2                     |                 |                         |                |                         |

$F = 96\,485 \text{ int. coulomb}$

$$\frac{\Delta c}{c} = 0,01 \%$$

x) Aktivmessung

T a b e l l e 4 Fortsetzung 1

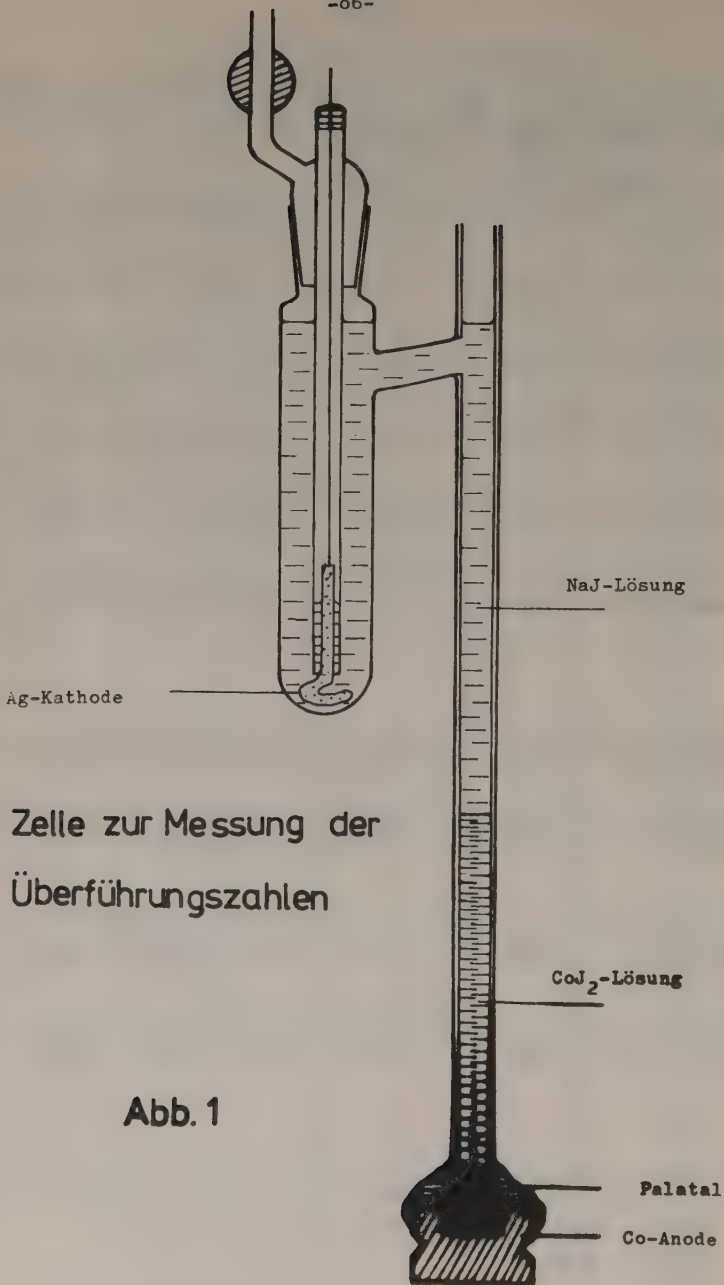
| $T_{\text{obs}}$                                         | $\bar{T}_{\text{obs}}$ | $\frac{T_{\text{obs}}}{T_{\text{obs}}}$ rep<br>% | $\frac{\kappa_o \cdot 10^8}{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$ | $\frac{A_{\text{NaJ}}}{\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}}$ | $\frac{\kappa_{\text{lg}} \cdot 10^8}{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$ |
|----------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 0,4077<br>0,4078                                         | 0,4077                 | 0,01                                             | 2,0                                                            | 5,81                                                                         | 1157                                                                     |
| 0,4109<br>0,4117                                         | 0,4113                 | 0,1                                              | 2,0                                                            | 6,33                                                                         | 857                                                                      |
| 0,4118<br>0,4122                                         | 0,4120                 | 0,05                                             | 2,0                                                            | 6,87                                                                         | 679                                                                      |
| 0,4137<br>0,4138                                         | 0,4138                 | 0,01                                             | 2,0                                                            | 7,31                                                                         | 573                                                                      |
| 0,4165<br>0,4167                                         | 0,4166                 | 0,03                                             | 2,0                                                            | 8,21                                                                         | 405                                                                      |
| 0,4176<br>0,4175<br>0,4175<br>0,4177<br>0,4175<br>0,4181 | 0,4177                 | 0,01                                             | 2,0                                                            | 9,32                                                                         | 2779                                                                     |
| 0,4186<br>0,4185                                         | 0,4186                 | 0,01                                             | 2,0                                                            | 10,27                                                                        | 2005                                                                     |
| 0,4184<br>0,4187<br>0,4185<br>0,4187                     | 0,4186                 | 0,01                                             | 1,0                                                            | 10,13                                                                        | 2112                                                                     |
| 0,4198<br>0,4212 <sup>x</sup><br>0,4192                  | 0,4195                 | 0,07                                             | 1,0                                                            | 11,86                                                                        | 1163                                                                     |
| 0,4189<br>0,4178<br>0,4198<br>0,4214<br>0,4213<br>0,4219 | 0,4202                 | 0,15                                             | 1,0                                                            | 12,56                                                                        | 881                                                                      |

x für Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

T a b e l l e 4 Fortsetzung 2

| $\tau_{\text{korr}}$ | $\frac{\Delta \tau_{\text{korr}}}{\tau_{\text{korr}} \%}$ | $\frac{\lambda_{\text{Na}}}{\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ val}}}$ | $\frac{\Delta \lambda_{\text{Na}}}{\lambda_{\text{Na}} \%}$ | $\frac{\lambda_{\text{J}}}{\frac{\text{cm}^2}{\Omega \text{ val}}}$ | $T_L$  | $t_L$  | $^* t_L$ |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------|--------|----------|
| 0,4077               | 0,07                                                      | 2,369                                                                | 0,08                                                        | 3,441                                                               | 0,4567 | -      | -        |
| 0,4114               | 0,12                                                      | 2,604                                                                | 0,1                                                         | 3,726                                                               | 0,4473 | -      | -        |
| 0,4121               | 0,08                                                      | 2,831                                                                | 0,1                                                         | 4,039                                                               | 0,4412 | 0,4345 | 0,4306   |
| 0,4139               | 0,1                                                       | 3,026                                                                | 0,1                                                         | 4,284                                                               | 0,4385 | 0,4330 | 0,4300   |
| 0,4168               | 0,07                                                      | 3,422                                                                | 0,08                                                        | 4,79                                                                | 0,4348 | 0,4311 | 0,4293   |
| 0,4180               | 0,08                                                      | 3,896                                                                | 0,1                                                         | 5,424                                                               | 0,4312 | 0,4287 | 0,4278   |
| 0,4189               | 0,1                                                       | 4,301                                                                | 0,1                                                         | 5,969                                                               | 0,4291 | 0,4276 | 0,4268   |
| 0,4188               | 0,1                                                       | 4,242                                                                | 0,1                                                         | 5,888                                                               | 0,4295 | 0,4279 | 0,4271   |
| 0,4199               | 0,1                                                       | 4,980                                                                | 0,1                                                         | 6,880                                                               | 0,4269 | 0,4262 | 0,4258   |
| 0,407                | 0,2                                                       | 5,284                                                                | 0,2                                                         | 7,276                                                               | 0,4265 | 0,4260 | 0,4257   |

$$\frac{\Delta \lambda_{\text{Na}}}{\lambda_{\text{Na}} \%} = \frac{\Delta \lambda_{\text{J}}}{\lambda_{\text{J}} \%}$$



Zelle zur Messung der  
Überföhrungszahlen

Abb. 1

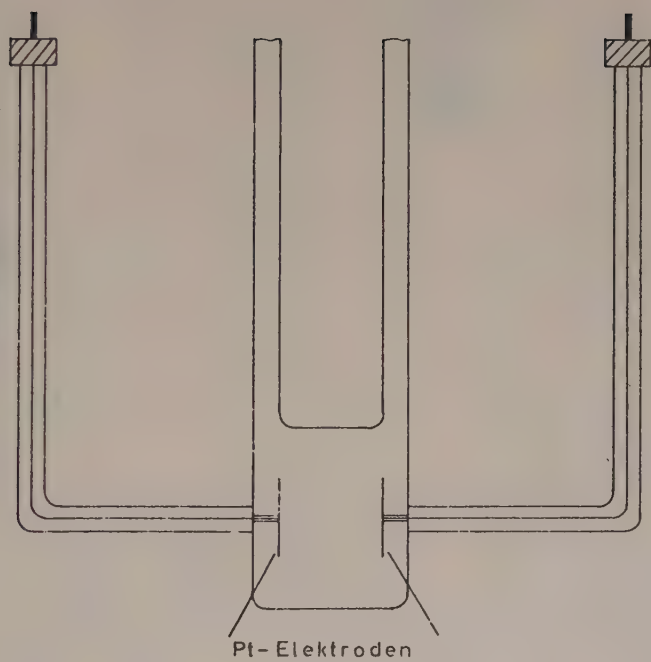


Abb. 2

Jones-Zelle

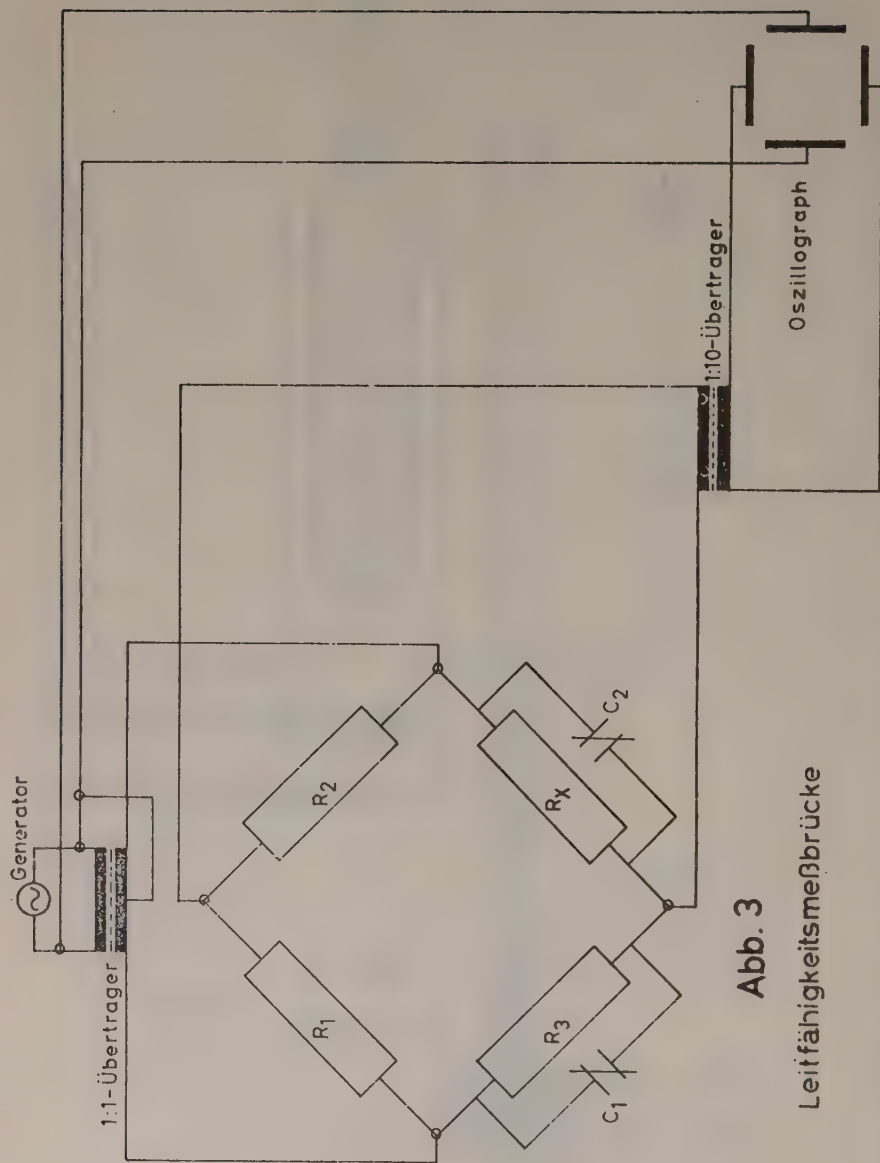


Abb. 3

Leitfähigkeitsmeßbrücke

Abb. 4  
KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER ÄQUIVALENTELEITFAHIGKEIT  
DES NaJ IN n-BUTANOL BEI 25°C

$$\left( \frac{\Lambda_{NaJ}}{\Lambda_{NaJ}^{25^\circ C}} \right) = f(\sqrt{c})$$

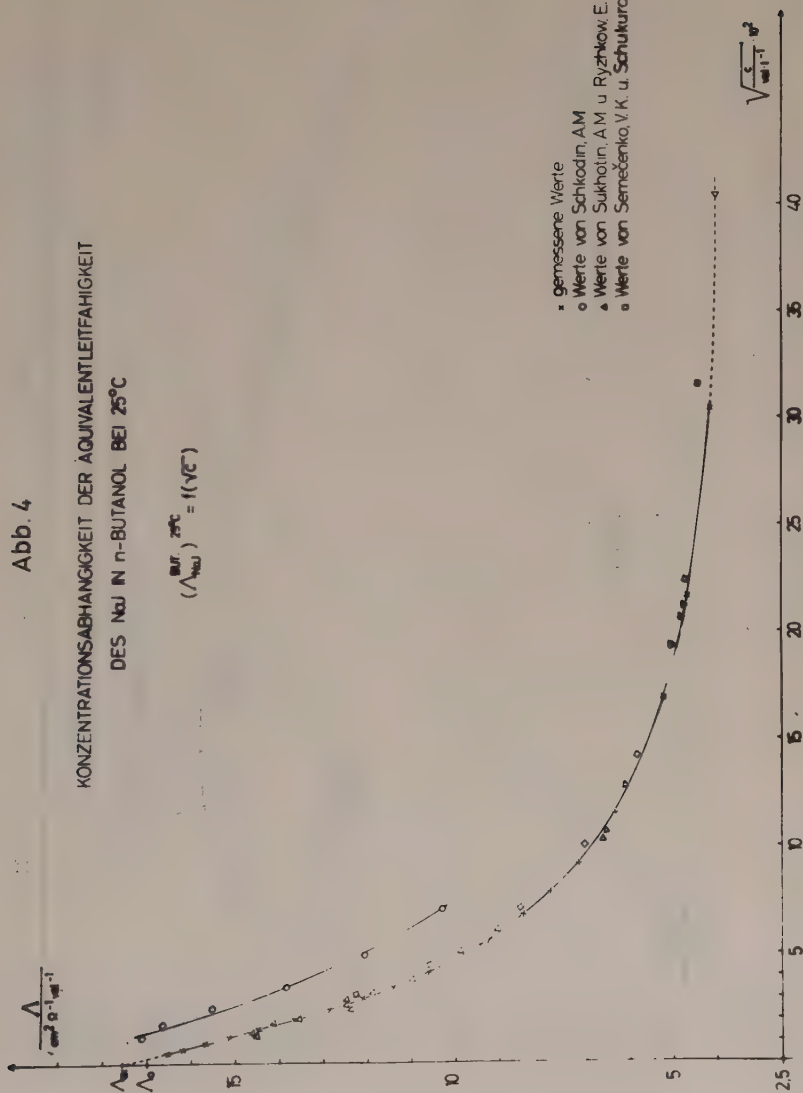


Abb. 5

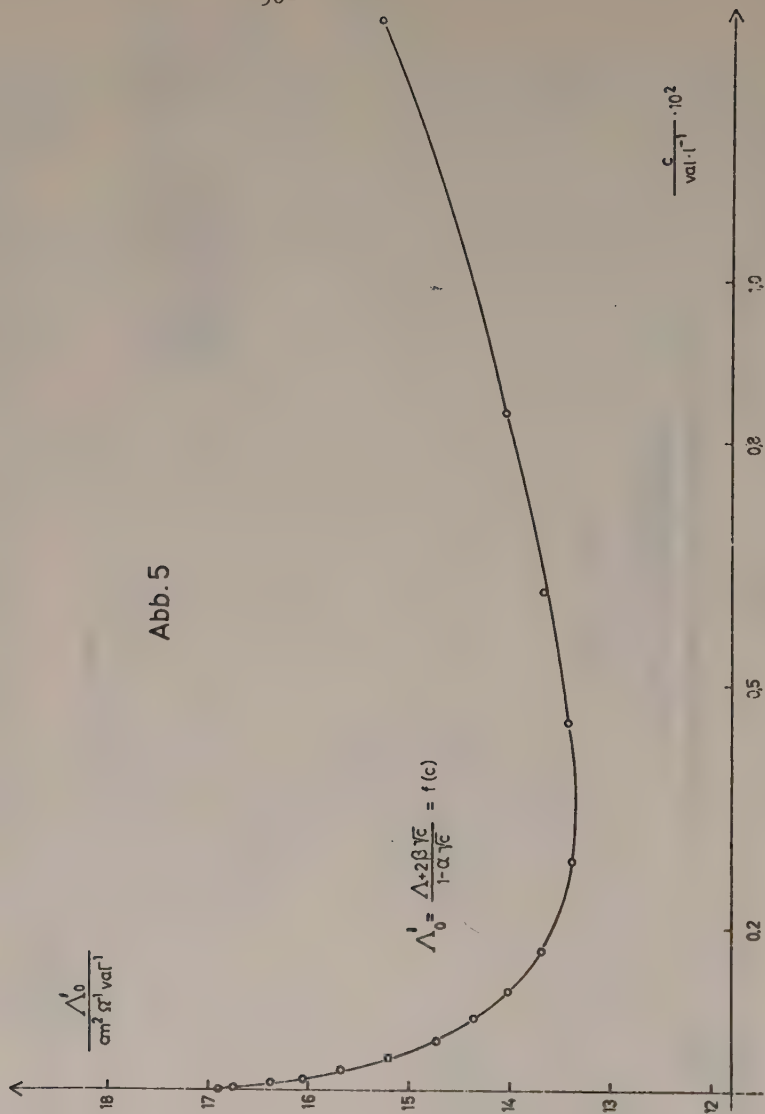


Abb. 6

FUOSS-KRAUS - FUNKTION FÜR NaJ  
IN n-BUTANOL BEI 25°C

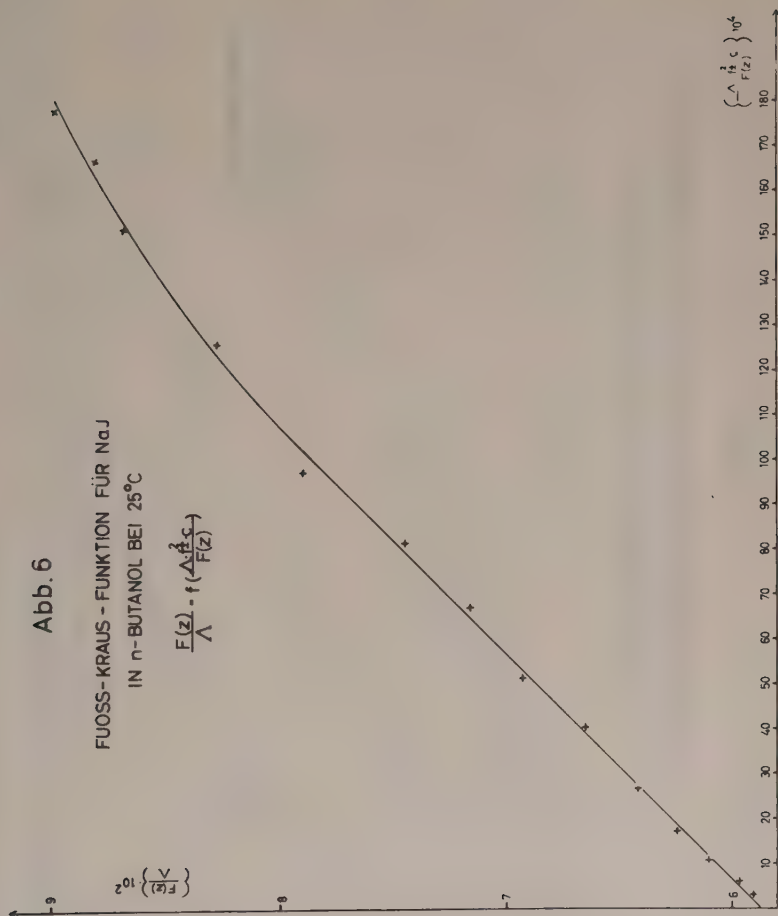
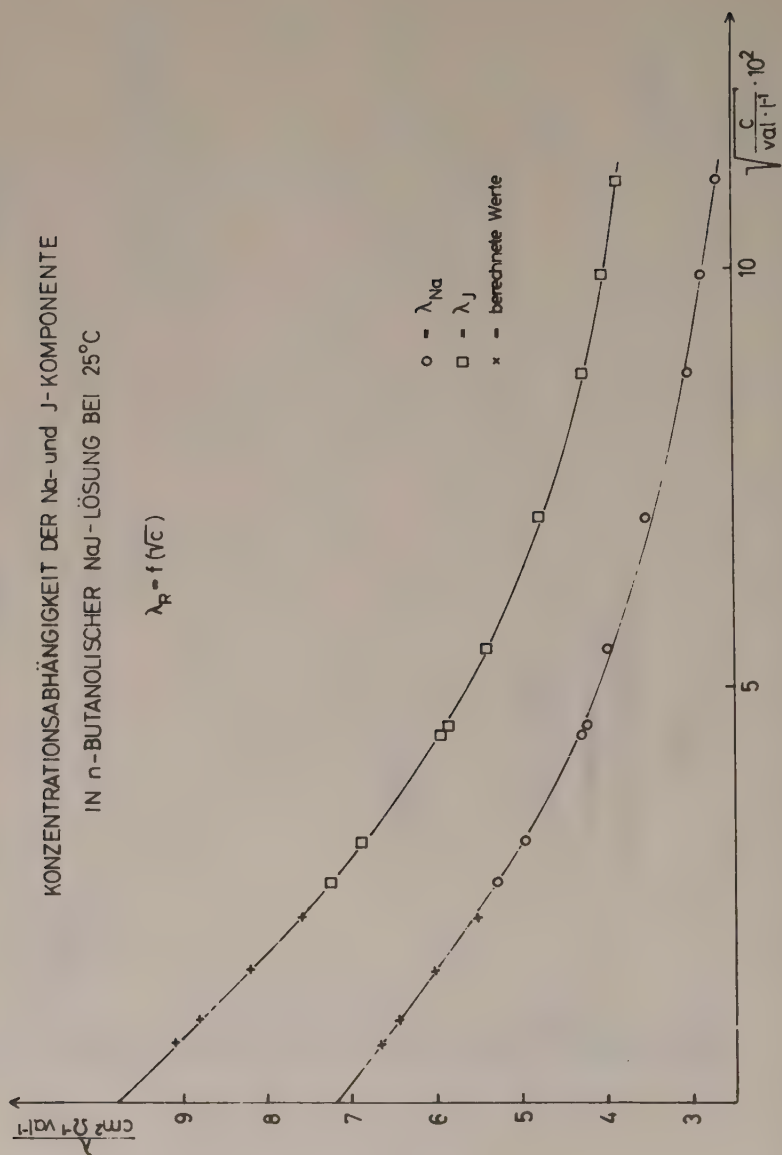


Abb.7  
KONZENTRATIONABHÄNGIGKEIT DER Na- und J-KOMPONENTE  
IN n-BUTANOLISCHER NaJ-LÖSUNG BEI 25°C



# VERGLEICH DER LONGSWORTH- UND MODIFIZIERTEN LONGSWORTH-FUNKTION FÜR $\text{Na}^+$ IN n-BUTANOLISCHER $\text{NaJ}$ -LÖSUNG

Abb. 8

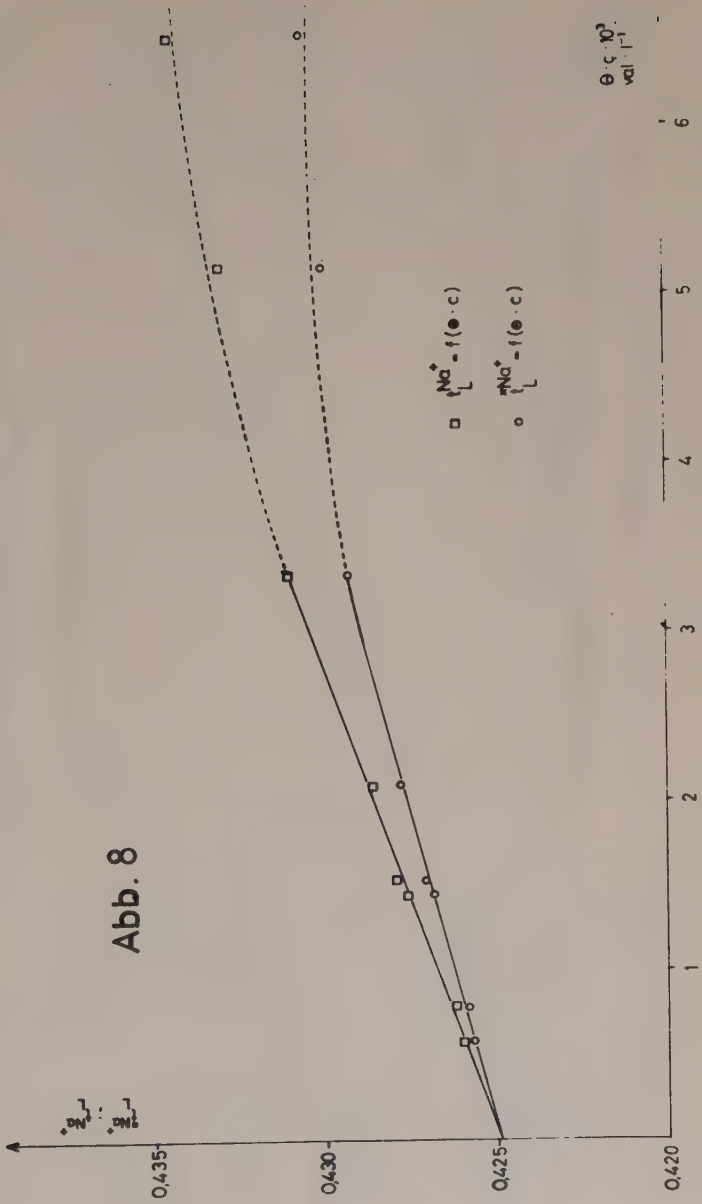
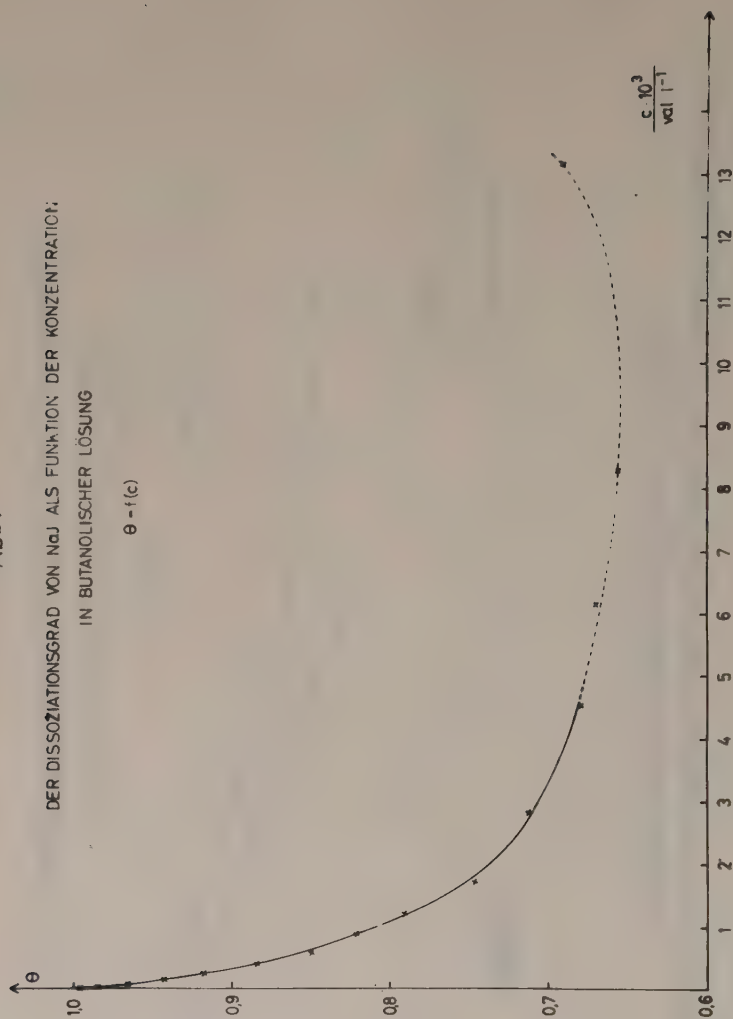


Abb. 9

DER DISSOZIATIONSGRAD VON NaJ ALS FUNKTION DER KONZENTRATION:  
IN BUTANOLISCHER LÖSUNG

$\theta = f(c)$



LONGSWORTH-FUNKTION FÜR DIE Na-KOMPONENTE  
IN n-BUTANOLISCHER NaJ-LÖSUNG BEI 25°C

$$\gamma_L^{Na} = \frac{I(\lambda_0 - 4\lambda_0 \cdot 2\theta) \cdot 8\sqrt{c}}{\lambda_0 - 4\lambda_0 \cdot 2\theta \cdot 2\sqrt{c}} = f(c)$$

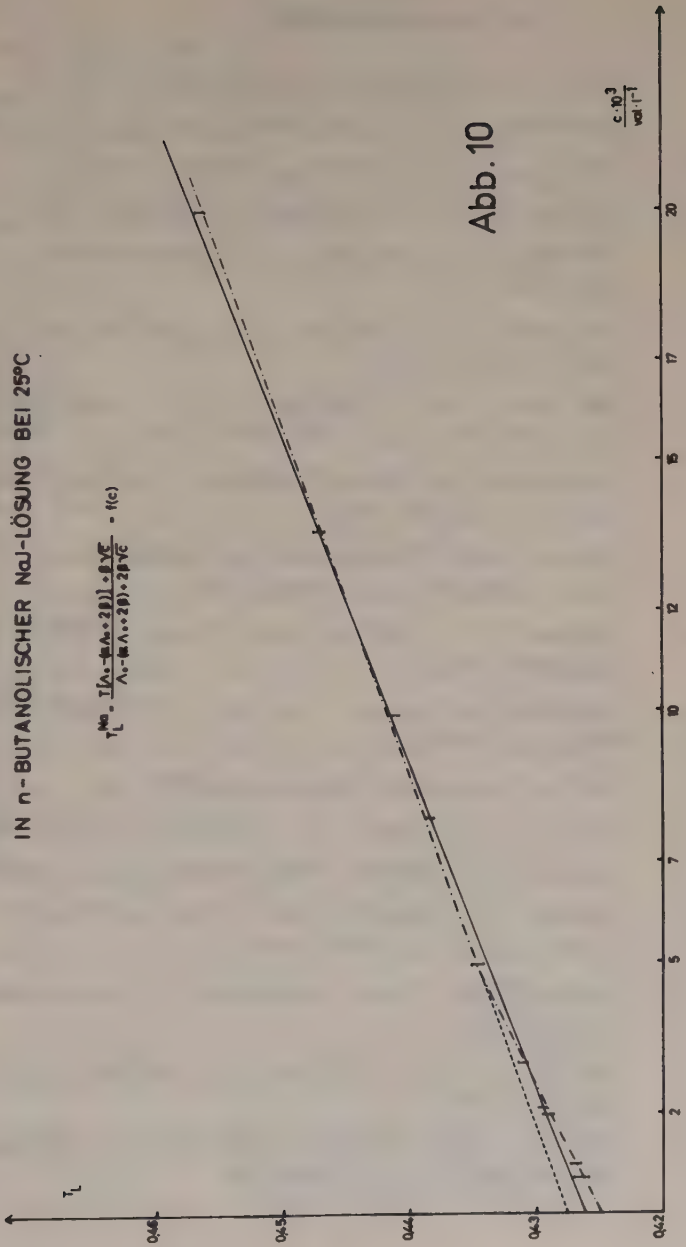


Abb. 10

Literaturverzeichnis

- 1) Ulich, H., Z. Elektrochem., 36 (1930) 497
- 2) Longworth, L.G., J.Amer.chem.Soc., 69 (1947) 1288
- 3) Bier, M., Electrophoresis, London, (1959)
- 4) Wagener, K., Ber.d.Bunsenges., 69 (1965) 378
- 5) Thiemann, W. u. Wagener, K., Z.Naturforsch.  
18a (1963) 288
- 6) Robinson, R.A. u. Stokes, R.H., Electrolyte Solutions,  
London, (1959) 125
- 7) Mac Innes, D.A. u. Longworth, L.G., Chem. Reviews,  
11 (1932) 171
- 8) Weißberger, H., Physical Methods of Organic Chemistry,  
Bd. 4 N.Y. (1960) 3049
- 9) Lorimer, J.W., Graham, J.R. u. Gordon, A.R.,  
J.Amer.chem.Soc., 79 (1957) 2347
- 10) Graham, J.R. u. Gordon, A.R., J.Amer.chem.Soc.,  
79 (1957) 2350
- 11) Schulze, W., Hornig, M. u. Marx, G., Z.physik.Chem.  
N.F., 53 (1967) 106
- 12) Barthel, J., Angew. Chem., 80 (1968) 253
- 13) Marx, G. u. Hentschel, D., Talanta, 16 (1969) 1159
- 14) Smisko, J. u. Dawson, L.R., J.phys.Chem., 59 (1955) 84
- 15) Gordon, A.R., Shemilt, L.W. u. Davies, J.A.,  
J.chem.Phys., 16 (1948) 340
- 16) Semetschenko, V.K. u. Schukurow, B. Usbek.chem.J.,  
1 (1960) 28
- 17) Sukhotin, A.M. u. Ryzhkov, E.M., Russian J.phys.Chem.  
34 (1960) 361
- 18) Schkodin, A.M., Sadownitschaja, L.P. u. Podoljanko, W.A.,  
Ukrain.chem.J., 35 (1969) 144

- 19) Walden, P., Ulich, H. u. Busch, G., Z.physik. Chem., 123 (1926) 429
- 20) Spiro, M., J.chem.Educ., 33 (1956) 464
- 21) Marx, G., Habilitation, FU Berlin, (1968) 55
- 22) Lewis, G.N., J.Amer.chem.Soc., 32 (1910) 862
- 23) Eucken, A., Z. Elektrochem. 52 (1948) 6
- 24) Ulich, H., Hand- und Jahrbuch chem. Physik (1933) 6191
- 25) Debye, P. u. Hückel, E., Physik.Z., 24 (1923) 185
- 26) Onsager, L., ibid., 27 (1926) 388
- 27) Ebert, L., Handb. Exp. Physik, 12 (1932) 1
- 28) Falkenhagen, H., Leist, M. u. Kelbg, G., Ann. Physik, 11 (1952) 51
- 29) Pitts, E., Proc.Roy.Soc., 217A (1953) 43
- 30) Mirtskulava, J.A., J.phys.Chem. (U.S.S.R.) 27 (1953) 840
- 31) Robinson, R.A. u. Stokes, R.H., J.Amer.chem.Soc., 76 (1954) 1991
- 32) Fuoss, R.M. u. Onsager, L., J.phys.Chem., 61 (1957) 668
- 33) Fuoss, R.M., Onsager, L. u. Skinner, J.F., ibid., 69 (1965) 2581
- 34) Fuoss, R.M., J.Amer.chem.Soc., 79 (1957) 3303
- 35) Shedlovsky, T., ibid., 54 (1932) 1405
- 36) Mac Innes, D.A. u. Shedlovsky, T., ibid., 54 (1932) 1429
- 37) Fuoss, R.M. u. Kraus, C.A., ibid., 55 (1933) 476, 2390
- 38) Fuoss, R.M. u. Kraus, C.A., ibid., 57 (1935) 488
- 39) Fuoss, R.M., ibid., 57 (1935) 2604
- 40) Kortüm, G. u. Wilski, H., Z.physik.Chem. N.F., 2 (1954) 256
- 41) Longworth, L.G., J.Amer.chem.Soc., 54 (1932) 2741

- 42) Robinson, R.A. u. Stokes, R.H., Electrolyte Solutions, London, (1959) 141
- 43) Denison, R.B. u. Steele, B.D., Z.physik.Chem., 57 (1906) 110
- 44) Denison, R.B., Trans. Faraday Soc., 5 (1909) 165
- 45) Mac Innes, D.A. u. Smith, E.R., J.Amer.chem.Soc., 45 (1923) 2246
- 46) Mac Innes, D.A. u. Brighton, T.B., ibid., 47 (1925) 1009
- 47) Marx, G., Riedel, W. u. Vehlow, J., Ber.d.Bunsenges., 73 (1969) 74
- 48) Stokes, R.H. u. Levien, B.J., J.Amer.chem.Soc., 68 (1946) 1852
- 49) Stokes, R.H., Trans. Faraday Soc., 44 (1948) 137
- 50) Fusban, H.U., Privatmitteilung
- 51) Evans, D.F. u. Gardam, Ph., J. phys. Chem., 73 (1969) 158
- 52) Jones, G. u. Prendergast, M.J., J.Amer.chem.Soc., 59 (1937) 736
- 53) Jones, G. u. Bradshaw, B.C., ibid. 55 (1933) 1780
- 54) Riedel, W., Diplomarbeit, FU-Berlin (1967)
- 55) Fusban, H.U., Diplomarbeit, FU-Berlin (1969)
- 56) Jones, G.u.Bollinger, G.M., J.Amer.chem.Soc., 45 (1923) 411
- 57) Czech, J., Der Elektrodenstrahl-Oszillograph, Berlin (1955)
- 58) Strauß, L., Diplomarbeit, FU-Berlin, (1970)
- 59) Fusban, H.U., Privatmitteilung
- 60) Vehlow, J., Privatmitteilung
- 61) Pauling, L., Die Natur der chemischen Bindung, Ithaca, N.Y. (1960) 518

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Abteilung Radiochemie, angefertigt.

Herrn Prof.Dr.G. Marx danke ich für die Themenstellung und für die eingehenden Diskussionen.

Frl. Rau danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen.



## Lebenslauf

- 8.6.1938 als zweites Kind des technischen Angestellten Alfred Riedel und seiner Ehefrau Erna, geb. Wiese in Brandenburg/Havel geboren.
- 1952 Abschluß der Grundschule in Brandenburg
- 1956 Abitur an der Goethe-Oberschule Brandenburg
- 1957 Beginn des Sonderlehrgangs zur Anerkennung des Abiturs am Leibniz-Gymnasium Berlin-Kreuzberg
- 1958 Anerkennung des Abiturs am Leibniz-Gymnasium  
Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
- 1962 Diplom-Vorprüfung an der Freien Universität Berlin
- 1965 Mündlicher Teil der Diplomprüfung an der Freien Universität Berlin
- 1966 Beginn der Diplomarbeit über "Die Bestimmung der Überführungszahl der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionenkomponente in wässriger  $\text{CoCl}_2$ -Lösung nach der Methode der Grenzflächenwanderung unter Verwendung von Co-60 als radioaktives Leitisotop" am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof.Dr. W. Schulze
- 1967 Abschluß der Diplomarbeit  
Beginn der Dissertation am selben Institut unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. G.Marx
- 1969 Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie  
Heirat

1958/59. Als zweites Kind der tschechischen Ingenieure Alfred Hladky und seiner Ehefrau Marie, geb. Hladky, in Kladno geboren.

1952 Abschluss des Gymnasiums in Stettin.

1951 Eintritt in der Berlin-Östpreussische Hochschule.

1950 Beginn des Hochschulstudiums der Mathematik an der Berlin-Östpreussischen Hochschule.

1949 Anerkennung des Abiturs an der Berlin-Östpreussischen Hochschule.

1948 Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin.

1947 Diplom-Vorbereitung an der Freien Universität Berlin.

1946 Mündlicher Teil der Diplomprüfung an der Freien Universität Berlin.

1945 Beginn der Diplomarbeit über "Die Bestimmung der Löslichkeitsprodukte der  $Ag_2S$ -Ionenkomplexe in wässriger  $HClO_4$ -Lösung nach der Methode der Gravelhochdruckmethode" an der Freien Universität Berlin.

1944 00-80 als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Bönnig.

1943 Abschluss der Diplomarbeit.

1942 Beginn der Dissertation an der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Bönnig.



